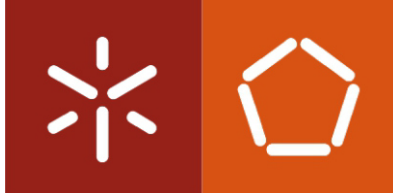




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Catarina Pinheiro de Miranda

Caracterização da Contaminação de *PCB's*



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Ana Catarina Pinheiro de Miranda

Caracterização da Contaminação de PCB's

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

Trabalho Efetuado sob a orientação do

Professor Doutor Pier Parpot

e da

Professora Doutora Carla Isabel Domingues Martins

e do

Engenheiro José Luís Ribas

DECLARAÇÃO

Nome:

Ana Catarina Pinheiro de Miranda

Endereço eletrónico: a52625@alunos.uminho.pt **Telefone:** 910485559

Número do Bilhete de Identidade: 13499996

Título da dissertação:

Caracterização da Contaminação de *PCB's*.

Orientadores:

Professora Carla Isabel Domingues Martins; Professor Pier Parpot; Engenheiro José Luís Ribas.

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais.

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

À Professora Carla Martins pela aceitação em orientar este projeto e pelo apoio prestado durante a concretização do mesmo.

Quero agradecer ao Professor Pier Parpot, pela aceitação em colaborar neste trabalho, pelo constante acompanhamento e pela disponibilidade e preocupação em responder às dúvidas por mim colocadas.

À Bosch Car Multimédia Portugal, S.A., agradeço a oportunidade para a realização do presente trabalho. Presto os meus agradecimentos ao Engenheiro Luís Ribas, chefia do departamento da Bosch Car Multimédia Portugal S.A. onde foi desenvolvido o trabalho, pela oportunidade e pela disponibilidade para colaborar.

Um muito obrigado, a todos os meus colegas de trabalho por todos os momentos de aprendizagem ao longo do tempo de estágio. Em especial, ao Ricardo Alves pelas sugestões de trabalho e suporte na análise química.

Agradeço à aluna de doutoramento, Marta Ferreira, pelo suporte nas práticas laboratoriais e pelo incentivo na realização do trabalho.

Aos meus amigos por estarem presentes e me incentivarem nos momentos menos bons.

Aos meus pais, irmão, cunhada e afilhado por acreditarem nas minhas capacidades e me apoiarem incondicionalmente nesta longa caminhada.

RESUMO

A miniaturização na indústria eletrônica levou à necessidade de estudo da contaminação permitida nas placas de circuito impresso devido à importância do ambiente formado entre condutores de cargas opostas. As contaminações presentes podem originar um eletrólito, promovendo a migração eletroquímica e a consequente formação de dendrites.

Neste trabalho procurou-se estudar o nível de contaminação presente em placas de circuito impresso em diferentes etapas do processo de produção através das técnicas de *ROSE*, Cromatografia Iônica e *Zestron*. As placas em estudo foram caracterizadas a partir de uma extração de 75/25% (% vol) de álcool isopropílico e água desionizada a uma temperatura de 25°C e 80°C considerando os métodos *ROSE* e Cromatografia Iônica, respetivamente.

Os valores de contaminação resultantes do método de análise *ROSE* foram mais elevados para os *PCBA's* e inferiores para os *PCB's*, assumindo valores de 0,37 µg NaCl/cm² e 0,22 µg NaCl/cm². Os resultados demonstraram que todos os grupos de amostras se encontram abaixo do limite máximo de contaminação (1,56 µg NaCl/cm²).

Na Cromatografia Iônica, a contaminação assumiu valores contraditórios, no qual as amostras mais contaminadas foram os *PCB's*. A diminuição dos níveis de contaminação ao longo das etapas de produção, pode resultar da decomposição ou volatilização dos compostos provenientes da produção dos *PCB's*, comprovado pelas análises de *PCB's* com exposição a temperaturas elevadas (perfil térmico de *reflow*) onde foram encontrados valores inferiores de contaminação.

A correlação dos resultados obtidos por *ROSE* e Cromatografia Iônica não é viável, uma vez que a unidade de medida é diferente entre testes. No teste *ROSE*, a contaminação é apresentada em relação ao cloreto de sódio enquanto na Cromatografia Iônica a contaminação é referente a cada ião encontrado nas análises.

A comparação dos resultados obtidos para cada ião por Cromatografia Iônica com os limites estipulados pela *IPC*, demonstrou que as concentrações de iões são inferiores salvaguardando algumas exceções. As concentrações de fluoreto e de nitrato para os *PCBA's* foram superiores ao limite de 0,47 µg/cm², assumindo valores de 0,562 µg/cm² e 0,531 µg/cm² respetivamente.

ABSTRACT

The miniaturization in the electronics industry requires the study of contamination level allowed in the printed circuit boards due to the importance of the environment formed between oppositely charged conductors. These contaminations can originate an electrolyte, promoting the electrochemical migration and subsequent formation of dendrites.

This work aims to study the contamination level in printed circuit boards at different stages of the production process through the techniques ROSE, Ion Chromatography and Zestron Flux Test. The boards were characterized from an extraction of 75/25% (vol%) of isopropyl alcohol and deionized water at a temperature of 25°C and 80°C considering the methods ROSE and Ion Chromatography, respectively.

The contamination levels resulting from the ROSE analysis method were lower for PCB's and higher for PCBA's, taking values of 0,22 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ to 0,37 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$. These results showed that all samples are below the maximum limit of contamination (1,56 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$).

Results obtained on Ion Chromatography are contradictory compared with ROSE results, in which the more contaminated samples were PCBs. The decrease in contamination levels along the production stages can result from decomposition or volatilization of the compounds from the production of PCBs, evidenced by PCBs analysis with exposure to high temperatures (reflow profile) where lower contamination values were found.

The correlation of results obtained by ROSE and Ion Chromatography is not viable, since the unit of measurement is different between tests. In ROSE test, the contamination is shown in relation to sodium chloride while in Ion Chromatography analysis the contamination is found for each ion.

Comparison of the results obtained for each ion by Ion Chromatography with the IPC limits, prove that ion concentrations are lower safeguarding some exceptions. The fluoride concentrations and nitrate for *PCBA's* were higher than the limit of 0,47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, assuming concentrations of 0,562 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ and 0,531 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectively.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xiv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	3
Capítulo 2. Indústria eletrónica	5
2.1 PCB's.....	5
2.1.1 História	5
2.1.2 Evolução dos Materiais	5
2.1.3 Definição de <i>PCB's</i>	6
2.1.4 Classificação de <i>PCB's</i>	9
2.2 Soldagem de <i>PCB's</i>	9
2.2.1 Soldagem por <i>reflow</i>	10
2.2.2 Soldagem por onda	13
2.2.3 Fluxo/Soldagem <i>no-clean</i>	13
Capítulo 3. Contaminação	17
3.1 Migração eletroquímica.....	17
3.2 Fontes de contaminação.....	20
3.3 Medição da contaminação	21
3.4 Efeitos da contaminação.....	24
3.5 Estado da arte	25
Capítulo 4. Materiais e métodos.....	27
4.1 Materiais	27
4.1.1 <i>PCB's</i>	28
4.1.2 <i>PCB's</i> com primeiro <i>reflow</i>	28

4.1.3 PCB's com segundo <i>reflow</i>	28
4.1.4 <i>PCBA's</i>	29
4.2 Métodos	29
4.2.1 Teste de Fluxo - Zestron.....	29
4.2.2 <i>ROSE</i>	30
4.2.3 Cromatografia Iónica	33
Capítulo 5. Resultados e discussão	43
5.1 Teste de Fluxo Zestron.....	43
5.2 <i>ROSE</i>	45
5.3 Cromatografia Iónica - Configuração Aniónica.....	52
5.4 Cromatografia Iónica - Configuração Catiónica	58
5.5 Cromatografia Iónica vs. Limites	62
Capítulo 6. Conclusão.....	67
Capítulo 7. Trabalho Futuro	69
Bibliografia	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Lei de Moore's [1]	1
Figura 2 - <i>Through-hole techonology</i> (adaptado de [8])	7
Figura 3 - Componentes axiais e <i>through-hole</i> [10,11]	8
Figura 4 - <i>Surface mount technology</i> (adaptado de [8])	8
Figura 5 - <i>PCB</i> com componentes <i>SMT</i> [11]	8
Figura 6 - Classificação de <i>PCB's</i> (adaptado de [13])	9
Figura 7 - Esquematização do Processo de <i>Reflow</i>	10
Figura 8 - a) Impressão de Pasta [16], b) Tela [17]	11
Figura 9 - a) Mesa de alimentação [18], b) <i>Pick and Place</i> [19]	11
Figura 10 - Perfil de <i>reflow</i> ([21])	12
Figura 11 - Soldadura por onda (adaptado de [21])	13
Figura 12 - Ação do fluxo [14]	14
Figura 13 - Estrutura das dendrites com aumento do pH (adaptado de [28])	19
Figura 14 - Crescimento das CAF (adaptado de [29])	19
Figura 15 – Resina inerte (adaptado de [48])	24
Figura 16 – Fissuras (adaptado de [48])	24
Figura 17 - Etapas de trabalho	27
Figura 18 - Metodologia - Zestron	30
Figura 19 - Esquematização <i>ROSE</i>	31
Figura 20 - <i>Contaminometer</i> CM11+	32
Figura 21 - Fluxograma Cromatografia (adaptado de [43])	33
Figura 22 - Funcionamento da Cromatografia [45]	34
Figura 23 - Cromatograma [46]	35
Figura 24 - Padrão de calibração	37
Figura 25 - Reta de calibração do cálcio	37
Figura 26 - Preparação da extração	39
Figura 27 - Supressor, pré-coluna e coluna (Dionex)	40
Figura 28 - Injetor (Dionex)	40
Figura 29 - Gráfico da contaminação de <i>PCB's</i> (<i>ROSE</i>)	45

Figura 30 - Gráfico da contaminação de amostras com primeiro <i>reflow</i> (<i>ROSE</i>).....	46
Figura 31 - Gráfico da contaminação de amostras com segundo <i>reflow</i> (<i>ROSE</i>)	47
Figura 32 - Gráfico da contaminação de <i>PCBA's</i> (<i>ROSE</i>).....	48
Figura 33 - Gráfico comparativo das contaminações (<i>ROSE</i>).....	48
Figura 34 - Gráfico da contaminação dos condensadores (<i>ROSE</i>)	50
Figura 35 - Gráfico da contaminação dos <i>QFP's</i> (<i>ROSE</i>).....	50
Figura 36 - Gráfico da contaminação dos <i>encoders</i> (<i>ROSE</i>).....	51
Figura 37 - Reação após o teste <i>ROSE</i> (componente <i>reflow</i>)	52
Figura 38 - Reação após o teste <i>ROSE</i> (componente onda).....	52
Figura 39 - Cromatograma do <i>PCB</i>	53
Figura 40 – Padrão de cloreto em 75/25% IPA/H2O	56
Figura 41 – Gráfico ilustrativo da contaminação aniónica	57
Figura 42 - Cromatograma de uma amostra de 2º <i>Reflow</i>	58
Figura 43 - Padrão de amónio em 75/25% IPA/H2O.....	61
Figura 44 - Gráfico ilustrativo da contaminação catiónica.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação fluxos (adaptado de [24])	15
Tabela 2 - Fontes de Contaminação (adaptado de [31])	21
Tabela 3 - Limites de Contaminação de <i>PCB's</i> (adaptado de [34])	23
Tabela 4 - Limites de Contaminação de <i>PCBA's</i> (adaptado de [34])	23
Tabela 5 - Análise de resultados – Zestron (adaptado de [42])	29
Tabela 6 - Parâmetros do <i>ROSE</i>	32
Tabela 7 - Tempos de retenção dos catiões (Eluente – 20 mM ácido metanossulfônico, Fluxo - 1,0 ml/min)	36
Tabela 8 - Tempos de retenção dos aniões (Eluente – 7,5 mM NaOH, Fluxo - 1,44 ml/min)	36
Tabela 9 - Parâmetros de extração	39
Tabela 10 - Condições de análise para a Cromatografia Iônica	41
Tabela 11 - Resultados do teste Zestron	43
Tabela 12 - Resultados de cromatografia para os ácidos orgânicos fracos	54
Tabela 13 - Resultados da cromatografia aniônica	55
Tabela 14 - Limites de detecção e quantificação aniônica	55
Tabela 15 - Resultados da cromatografia aniônica para os <i>PCB's</i> e <i>PCB's</i> com processo de <i>reflow</i>	58
Tabela 16 - Resultados da cromatografia catiônica	59
Tabela 17 - Limites de detecção e quantificação catiónicos	60
Tabela 18 - Resultados de cromatografia catiônica para <i>PCB's</i> e <i>PCB's</i> com processo de <i>reflow</i>	62
Tabela 19 - Comparação da contaminação de <i>PCB's</i> com os limites da IPC	63
Tabela 20 - Comparação da contaminação com os limites definidos pela IPC para <i>PCBA's</i>	64

LISTA DE ABREVIATURAS

PCB – Printed Circuit Board

PCBA – Printed Circuit Board Assembly

FR – Flame Resistant

THT - Through-hole Technology

SMT - Surface Mount Technology

SMD – Surface Mount Device

Pad – Copper Landpattern

MCPC - Metal Clad Printed Circuit Board

PTFE - Politetrafluoroetileno

PTH - Plated Through Hole

SPI - Solder Paste Inspection

AOI - Automatic Optical Inspection

CAF - Conductive Anodic Filaments

IPC - Institute for Printed Circuits)

RO – Rosin Flux

RE – Resin Flux

OR – Organic Flux

IN – Inorganic Flux

CI – Circuit Intergrated

ENIG – Eletroless Nickel Immersion Gold

ImSn – Immersion Tin

OSP – Organic Solderability Preservative

HASL – Hot Air Solder Leveling

ROSE – Resistivity of Solvent Extract

n.d. – não detetado

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Ao longo das últimas décadas a eletrônica sofreu alterações e evoluiu para a microeletrônica devido à necessidade de miniaturização dos componentes. A lei de Moore's evidencia esta mesma evolução onde o número de transistores por chip passa para o dobro aproximadamente em dois anos.

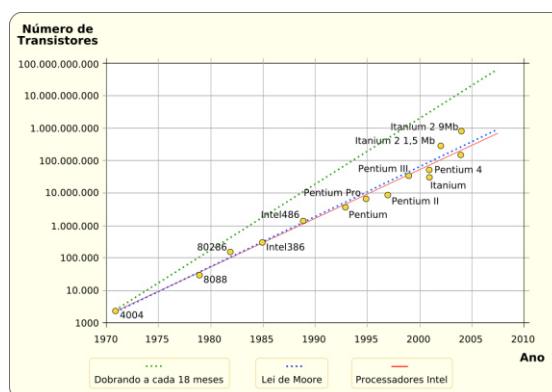


Figura 1 - Lei de Moore's [1]

Assim em aplicações eletrônicas ou microeletrônicas, o ambiente que se forma entre duas zonas condutoras tornou-se extremamente importante. Os dispositivos eletrônicos trabalham com altas correntes com desvios pequenos entre potenciais. O risco de curto-circuito aumenta sempre que se reduz o tamanho do *PCB* (*printed circuit board* - placa de circuito impresso) e assim é necessário monitorizar todo o ambiente e resíduos que possam existir nas redondezas do circuito elétrico.

As soluções passam pelo revestimento dos dispositivos com resinas protetoras (*coating*) ou pela lavagem de todos os contaminantes do *PCB*. Contudo, a primeira solução só é eficaz caso o *PCB* esteja limpo antes da deposição da resina [2].

Os resíduos podem absorver água quando estão sujeitos a ambientes com humidade, o que pode promover a corrosão. As falhas mais comuns são devidas à migração eletroquímica, onde os iões se dissolvem na camada de água absorvida no polo positivo e migram para o polo negativo onde são depositados em forma de dendrite. O crescimento de dendrites leva à formação de uma ponte entre polos que provoca curto-circuito. Qualquer contaminação presente no *PCB* contribui para a formação de um eletrólito que pode levar à ocorrência de curto-circuito e corrosão [3].

Apesar da lavagem ser teoricamente a melhor solução para evitar a migração iónica, existe sempre a possibilidade do próprio processo introduzir novos contaminantes aos *PCBA's* (*printed circuit board assembly* - placa de circuito impresso com componentes montados). Sendo assim, a implementação de um processo de lavagem requer um grande estudo de benefícios/inconvenientes para cada produto.

A Bosch Car Multimedia, S.A. utiliza processos de soldadura *no-clean*, não sendo necessária nenhuma etapa de lavagem. O desafio incide na determinação do limite da contaminação a partir do qual surgem falhas, de forma a conseguir dar resposta às exigências do mercado.

1.2 Objetivos

Esta dissertação é dedicada ao estudo e caracterização da contaminação ao longo dos diferentes processos de produção de *PCB's* e *PCBA's* e tem como objetivo principal a determinação do limite de contaminação a partir do qual possam ocorrer defeitos que comprometam a fiabilidade dos produtos. Os principais objetivos do trabalho foram:

- Quantificação e qualificação da contaminação por Cromatografia Iónica e por *ROSE* (*Resistivity Of Solvent Extract*);
- Identificação das origens de contaminação (fluxo, solda, resíduos dos constituintes e componentes dos *PCB's*, manuseamento) através da comparação entre as diferentes etapas do processo;
- Estudo comparativo da caracterização da contaminação com os limites definidos para os métodos *ROSE* e Cromatografia Iónica;
- Estudos dos métodos de caracterização passíveis de serem aplicados durante o ciclo de produção;
- Definição de um valor limite de contaminação para a indústria de circuitos eletrónicos de produtos *no-clean*.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos, na qual o primeiro capítulo consiste numa breve contextualização dos conceitos estudados e principais objetivos a atingir.

Nos capítulos 2 e 3 é apresentada uma revisão da literatura abordando dois temas fulcrais para a compreensão do presente estudo: indústria eletrónica e a contaminação. No capítulo 2, são apresentados conceitos sobre a indústria eletrónica, onde se expõe informação sobre as amostras em análise tais como a sua história, definição, classificação e métodos de produção. Os conceitos relacionados com a contaminação são apresentados no capítulo 3, em concreto, a migração eletroquímica, fontes de contaminação e a sua medição.

O capítulo 4 é dedicado aos materiais e métodos adotados na realização experimental desta dissertação, apresentando-se a descrição do processo de extração bem como a descrição detalhada dos métodos de análise.

Os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 5 com recurso a figuras, gráficos e tabelas.

O capítulo 6 incide sobre as conclusões retiradas ao longo da realização do trabalho enquanto o capítulo 7 se refere a sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2. INDÚSTRIA ELETRÔNICA

Ao longo das últimas décadas, a indústria eletrônica tem sido alvo de inúmeros desenvolvimentos, intimamente ligados ao avanço da tecnologia. A crescente pressão por parte dos mercados na miniaturização de produtos eletrônicos, forçou a indústria a produzir produtos cada vez mais pequenos com aumento da sua funcionalidade e maior capacidade de processamento dentro de um mesmo espaço (exemplo: telemóveis, computadores portáteis). No interior dos dispositivos eletrônicos encontram-se *PCB's*, onde estão montados componentes eletrônicos e onde se estabelece uma conexão elétrica entre estes. Às placas de circuito impresso com componentes montados chama-se *PCBA's* [4].

2.1 *PCB's*

2.1.1 *História*

A atribuição da invenção do primeiro *PCB* é concedida ao Dr. Paul Eisler, tendo este trabalhado e patenteado um método de corroer uma camada de cobre depositada numa superfície isolante. No entanto, Charles Ducas em 1935 criara também uma patente com o âmbito de depositar uma tinta condutora sob um substrato isolante, surgindo o termo “circuito impresso”. Apesar disso, só em 1943 é que os circuitos impressos começaram a ser usados, principalmente em equipamentos de rádio para uso militar (*PCB* de face simples). Nos anos 60 e 70 a tecnologia evoluiu bastante e foram desenvolvidos *PCB's* com cobre aplicado nas paredes dos furos. Estes furos cobertos com cobre serviram para estabelecer interconexões entre as duas faces da placa (lado superior e inferior), aparecendo os *PCB's* de face dupla. Nos anos 80, com a evolução da indústria, os *PCB's* foram se tornando cada vez mais densos e complexos, começando-se a produzir placas de circuito integrado com multicamadas, sendo que ainda são utilizadas nos dias de hoje [6,7].

2.1.2 *Evolução dos materiais*

Inicialmente, os *PCB's* eram constituídos por uma chapa conhecida como fenolite – chapa feita com uma mistura de uma resina fenólica com uma determinada quantidade de papel picado ou serradura de madeira. A mistura era moldada e prensada a quente na forma de chapas, podendo-se

produzir todo o tipo de espessuras. No entanto, as placas constituídas por este material apresentavam a grande desvantagem de absorverem água quando expostas a ambientes húmidos, uma vez que na sua constituição apresentavam materiais à base de celulose causando perda das propriedades isolantes e empenamento do material. Assim, surgiu a necessidade do desenvolvimento de novas placas impressas à base de outros materiais, surgindo as placas constituídas com fibra de vidro (FV), sendo feitas com uma resina epóxi e constituídas internamente com uma manta de tecido de fibra de vidro. Com o uso da resina epóxi as placas deixaram de absorver água (quando expostas a ambientes húmidos), no entanto eram difíceis de cortar e furar uma vez que apresentavam uma dureza elevada. Apesar disso as placas de circuito impresso de equipamentos eletrónicos são fabricadas com FV devido à sua grande capacidade isolante e ainda grande estabilidade dimensional [6].

Habitualmente, as placas de fenolite são chamadas de FR-2 e as placas de fibra de vidro chamadas de FR-4, vindo o termo “FR” de *flame resistant*, ou seja, resistente ao fogo.

As placas FR-2 e FR-4 normalmente não são usadas para aplicações de alta frequência, uma vez que apresentam problemas de polarização dielétrica. Como alternativa, usa-se outro tipo de placas de circuito impresso em que o material isolante é outro, tal como o politetrafluoroetileno (PTFE) , mais conhecido por Teflon. O poliéster também é outro material alternativo (também com características isolantes), permitindo fabricar circuitos impressos flexíveis, usados em computadores portáteis e telemóveis.

Nos últimos anos, as placas de circuito impresso que têm tido grande aplicabilidade são conhecidas por MCPC (*metal clad printed circuit board*), sendo esta uma placa de alumínio, sobre a qual é aplicada uma camada de um material dielétrico (habitualmente óxido de alumínio) e uma camada condutiva de cobre. Estas placas são especialmente usadas em aplicações onde é necessário alta dissipação de calor, tais como sistemas de injeção eletrónica de combustíveis [6].

2.1.3 Definição de PCB's

Um *PCB* consiste numa placa fina (substrato – material eletricamente não condutor) onde é impresso um padrão de cobre sob um ou ambos os lados da placa, determinando o “caminho” que os eletrões vão fazer ao viajar na superfície do *PCB*. Uma vez que o padrão é constituído por cobre e o substrato é um material não condutor, qualquer corrente que é aplicada ao circuito seguirá por esses “caminhos” de cobre, sendo estes responsáveis por fazer a conexão elétrica dos componentes colocados sobre a placa e assim desempenharem as suas funções. A escolha deste metal deve-se à

sua alta condutividade elétrica aliada às suas características mecânicas que permitem que se possam produzir folhas de pequena espessura [6].

Os componentes são soldados à placa através de pads (também conhecidos por ilhas), havendo um espaço para a junta de solda onde há ligação entre o terminal do componente e a placa. Estes *pads* podem possuir furos, de forma a facilitar a montagem de componentes (*through-hole technology* - *THT*) ou componentes que são soldados diretamente no *pad* (*surface mount technology* - *SMT*) [6].

As principais técnicas de montagem de componentes num *PCB* são:

- *Through-hole technology*: nesta técnica os componentes possuem terminais longos, encaixando na placa que contem furos que estão conectados eletricamente aos pads de cobre (figura 2) [7].

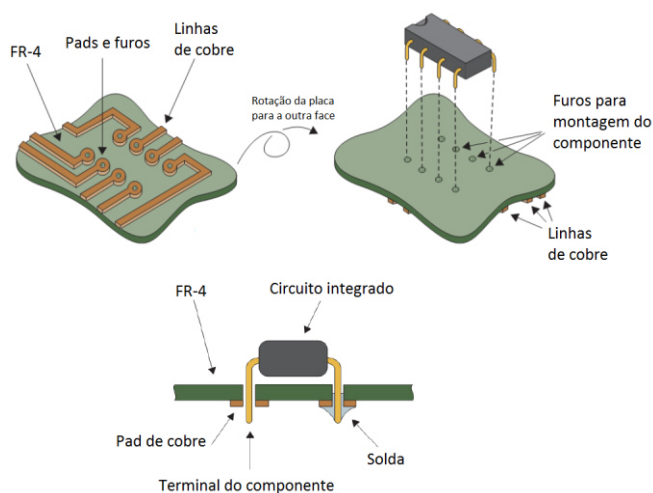


Figura 2 - *Through-hole technology* (adaptado de [8])

A inserção de componentes pode ser feita de forma manual ou automatizada nos furos da placa. Na inserção automática, as máquinas utilizadas para este efeito são alimentadas por fitas de componentes *through-hole*. Depois de a máquina retirar os componentes da alimentação eles são moldados e inseridos automaticamente na placa através dos furos contidos nesta.

Componentes *through-hole* do tipo axiais, radiais e *CIs* (circuitos integrados) são introduzidos automaticamente, sendo que os restantes devem ser inseridos manualmente.

A figura 3 mostra os principais tipos de pacotes de componentes *through-hole*.

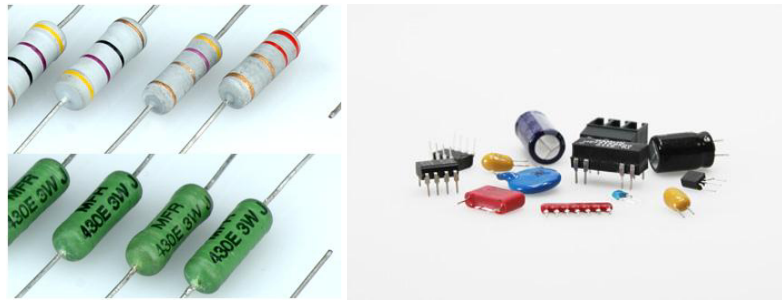


Figura 3 - Componentes axiais e *through-hole* [10,11]

- *Surface mount technology*: os componentes, nesta técnica, são soldados à superfície da placa, sem esta estar perfurada. Os componentes são posicionados no *pad* e depois soldados à superfície da placa (figura 4) [7].

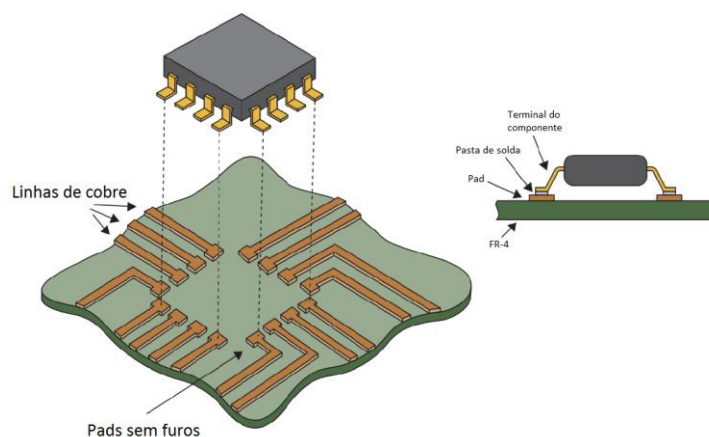


Figura 4 - *Surface mount technology* (adaptado de [8])

A inserção destes componentes é realizada com duas máquinas distintas: as *Turret Head* e as *Pick & Place*. As *Turret Head* inserem a alta velocidade componentes pequenos e as *Pick and Place* inserem componentes de maiores dimensões com velocidade mais baixa

A figura 5 mostra um esquema de uma placa com alguns pacotes de componentes *SMT*.

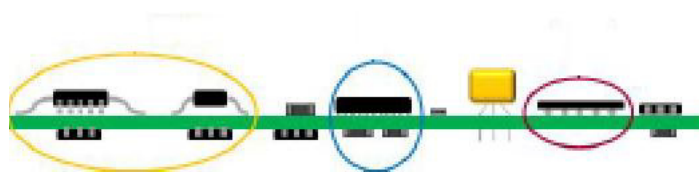


Figura 5 - *PCB* com componentes *SMT* [11]

2.1.4 Classificação de PCB's

Os PCB's podem ser divididos em três categorias:

- Face simples – Os PCB's contêm linhas de cobre num único lado da placa e neste caso, os componentes *through-hole* são inseridos do lado contrário enquanto que os SMT são colocados na face onde se encontram as linhas [12];
- Dupla face – Os PCB's contêm linhas de cobre nos dois lados e por vezes, são descritos como a união de duas placas de face simples. As faces podem estar ligadas entre si por furos metalizados e são chamados de *plated through hole (PTH)* [12];
- Multicamadas – Os PCB's têm várias camadas de cobre sendo que duas são sempre à superfície. Estas placas têm vindo a ser cada vez mais utilizadas devido à complexidade de circuitos que podem oferecer [12].

A figura 6 representa os diferentes PCB's existentes.



Figura 6 - Classificação de PCB's (adaptado de [13])

2.2 Soldagem de PCB's

Após a montagem dos componentes, estes são soldados à placa de circuito impresso. Os processos de soldagem mais utilizados são a soldagem por *reflow* e a soldagem por onda, utilizados conforme os componentes a soldar. Os componentes *through-hole* do tipo axiais, radiais e CI's são sujeitos à soldagem por onda, enquanto os componentes SMT são soldados pelo processo de *reflow*.

A soldagem consiste na formação de uma junta metálica a partir de uma reação entre o material a soldar e a solda líquida [14].

Os processos de soldagem requerem uma fonte de calor, solda e fluxo como é explicado em detalhe em seguida [14].

2.2.1 Soldagem por reflow

A soldagem por *reflow* distingue-se dos outros processos de soldadura pela aplicação da fonte de calor ocorrer após a aplicação da solda e do fluxo (responsável pela eliminação dos óxidos retidos nas superfícies a soldar). Nos outros processos, o fluxo é aplicado em primeiro lugar e a solda e o calor são aplicados em conjunto numa etapa posterior [14].

A solda e o fluxo são aplicados em conjunto em forma de pasta, à temperatura ambiente, nas áreas que contêm cobre e que se pretende soldar [14].

O calor é então aplicado para fundir a solda por um tempo necessário para o preenchimento dos espaços a soldar e de seguida as soldas são arrefecidas o mais rápido possível para formar uma estrutura de dureza mais elevada [14].

A soldadura *reflow* consiste nos seguintes passos:

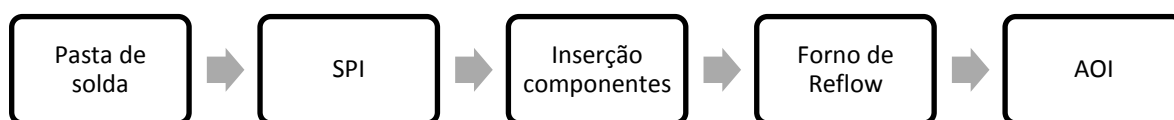


Figura 7 - Esquematização do Processo de Reflow

Os *PCB's* são introduzidos na linha e seguem para o processo de deposição de pasta de solda (composta por uma mistura de fluxo e solda). A máquina de deposição de pasta contém uma tela e um *squeegee* (espátula que pressiona a pasta ao longo da tela) de forma a aplicar a solda nos locais desejados. Assim, a tela que é específica para cada produto, caracteriza-se por ser uma máscara responsável pelas zonas a soldar, contendo furos através dos quais a solda entra em contacto com o *PCB*. A espessura e largura das furações permite controlar a altura, volume e desvios x e y da pasta. A pasta é então aplicada na tela, é espalhada pelo *squeegee* e é forçada a atravessar as zonas da tela que se encontram perfuradas [15].

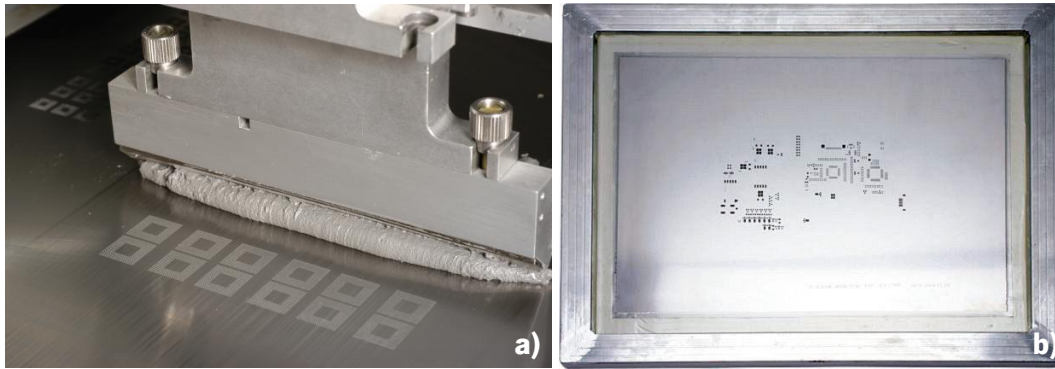


Figura 8 - a) Impressão de Pasta [16], b) Tela [17]

O *SPI* (*Solder Paste Inspection*) avalia a área, volume, altura e desvios x e y da pasta de solda aplicada em cada *pad* a soldar. As máquinas trabalham dentro de parâmetros definidos e quando estes não são cumpridos, o produto é rejeitado. O cumprimento dos parâmetros permite que menos peças sejam rejeitadas, uma vez que estes estão otimizados para garantir uma correta ligação.

As placas após a inspeção de pasta, seguem para as máquinas de inserção automática. Nesta etapa, os componentes *SMD* que se situam na zona de alimentação da máquina (mesas amovíveis e com capacidade de troca de componentes necessário a cada produto) são recolhidos e colocados nas respectivas posições sobre a pasta de solda [15].

As linhas de produção contém mais que uma máquina de inserção de componentes em sequência dado que o número de componentes a inserir é cada vez mais elevado. Os componentes de menores dimensões são colocados em primeiro lugar, seguidos pelos de maiores dimensões, para permitir um tempo de ciclo de produção mais curto [14].

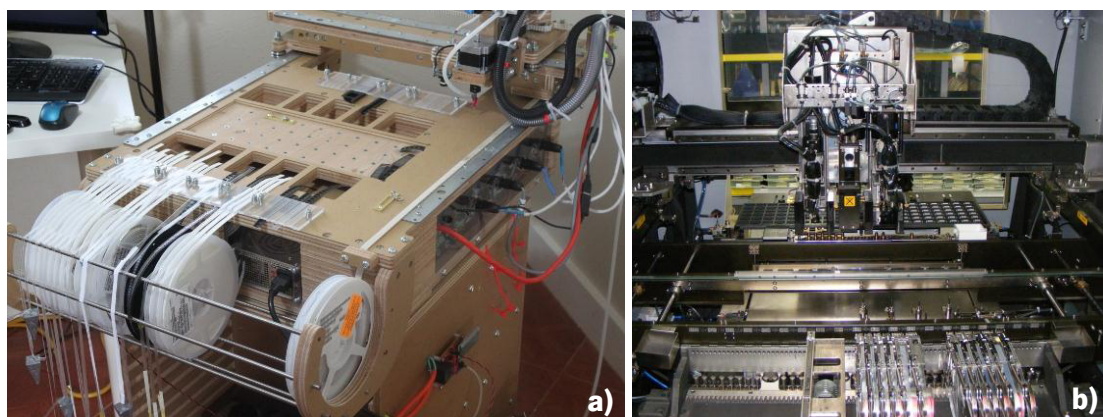


Figura 9 - a) Mesa de alimentação [18], b) Pick and Place [19]

Para estabelecer a ligação entre os componentes e os *pads*, as placas entram no forno de *reflow*. O perfil de temperatura é de extrema importância, dado que a qualidade das juntas de soldadura e o tempo de ciclo são dependentes dele. É necessário realçar que o tempo de ciclo de produção é otimizado para o mais breve possível sem comprometer a qualidade dos produtos [15]. O perfil de *reflow* recomendado com as respectivas zonas de aquecimento e arrefecimento são apresentados na figura 10.

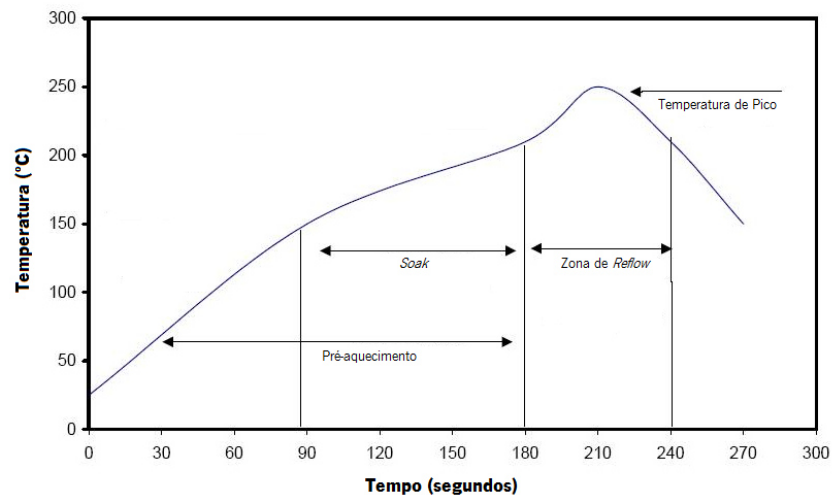


Figura 10 - Perfil de *reflow* ([21])

A fase 1 é correspondente à zona de pré-aquecimento onde os componentes e a placa são aquecidos gradualmente por forma a evitar choques térmicos e evitar bolas de solda que podem ser causadas por um aquecimento rápido da placa [14].

Na fase 2, conhecida por *soak*, ocorre a ativação do fluxo onde os óxidos são removidos da solda e do substrato para promover a soldagem. [14]

Na fase 3, a pasta de solda entra numa zona de temperatura em que é fundida e fica durante um determinado tempo acima da sua temperatura de fusão. A tensão superficial da pasta permite um alinhamento de componentes que se possam encontrar deslocados [14].

A fase 4 é referente ao arrefecimento da placa que deve ser o mais rápido possível para impedir o crescimento do grão da estrutura da junta permitindo que esta não se torne frágil e assim tenha uma dureza mais elevada [14].

A última etapa é então o processo de AOI (*Automatic Optical Inspection*) no qual são avaliadas as juntas e os componentes. Quanto aos componentes, o equipamento avalia se estes foram colocados e não se encontram rodados, invertidos, levantados, entre outros [15].

2.2.2 Soldagem por onda

A soldagem por onda nasceu em 1956, altura em que ainda não tinham surgido os componentes SMT. A soldadura por onda permite soldar componentes do tipo axiais, radiais, *CI's* e os restantes componentes *through-hole* [14].

Após a inserção dos componentes, a placa entra numa linha de soldagem por onda que é constituída por quatro zonas: aplicação de fluxo, pré-aquecimento, aplicação de solda líquida (onda) e arrefecimento [21].

Em contraste com a soldadura *reflow*, neste processo, a aplicação do fluxo é feita em toda a placa com o objetivo de retirar as camadas de óxidos presentes para promover a ligação entre as superfícies. De seguida, as placas passam para a zona de pré-aquecimento que consiste no aumento de temperatura gradual de forma a ativar o fluxo e evitar choques térmicos [14, 23].

A placa é submetida à onda turbulenta, que se caracteriza por jatos de solda líquida aplicados na vertical, garantindo que todos os pinos dos componentes entraram em contacto com a solda e submetido à onda laminar que se caracteriza por um fluxo contínuo de solda de forma a preencher as vias da placa onde foram inseridos os componentes [21].

Por fim, a placa passa pela zona de arrefecimento, promovido por ventoinhas, para a formação de uma correta ligação dos componentes [21].

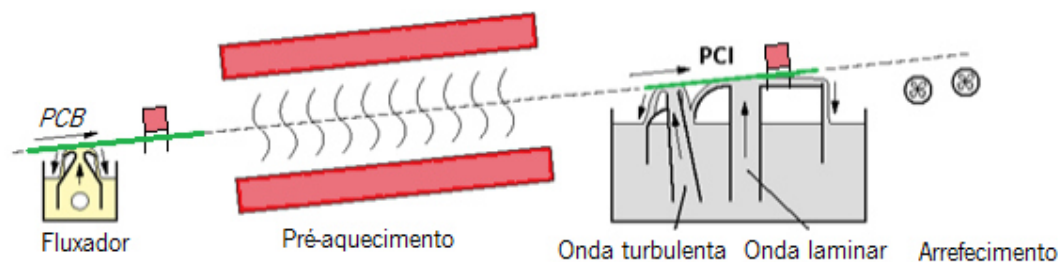


Figura 11 - Soldadura por onda (adaptado de [21])

2.2.3 Fluxo/ Soldagem no-clean

Na soldagem, o fluxo tem como função eliminar as camadas de óxido presentes para que a reação de soldadura possa ocorrer (figura 12) [14].

Em atmosferas com elevadas concentrações de oxigénio, uma camada fina de óxido forma-se quase instantaneamente na superfície da solda impedindo o seu movimento. Assim, os processos de soldadura

são realizados em atmosferas controladas de nitrogénio para que o teor de oxigénio seja o menor possível [22].

O fluxo tem como funções reagir ou remover as camadas de óxido e outras contaminações das superfícies a soldar, dissolver os sais metálicos durante a reação, proteger as superfícies até a soldadura ocorrer e reduzir a tensão superficial entre a solda e o substrato para uma melhor molhabilidade [22].

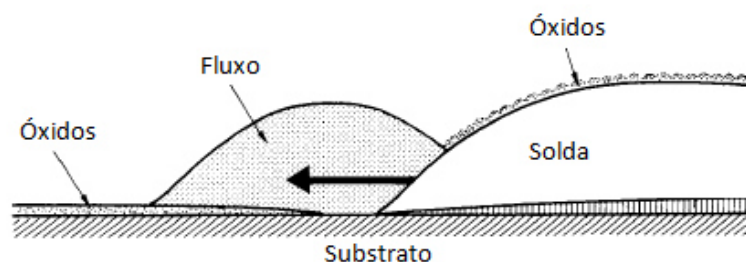


Figura 12 - Ação do fluxo [14]

O fluxo é composto pelo veículo, solvente e ativadores. O veículo cobre a superfície a ser soldada e dissolve os sais formados durante a reação, sendo que habitualmente são selecionadas resinas naturais e sintéticas dado que se pretende um composto benigno para evitar falhas de funcionamento. O solvente serve para dissolver os outros constituintes e evapora durante o perfil térmico de soldadura durante a fase de pré-aquecimento e fusão da solda. Os ativadores são responsáveis pelo aumento da eficiência na remoção dos óxidos das superfícies a soldar e são habitualmente ácidos orgânicos (ex: ácido adípico). Com o aumento da temperatura na fase de pré-aquecimento estas substâncias tornam-se ativas, mas após o processo são encapsuladas pela resina de forma a ficarem contidas e por consequência estáveis [22]. Para soldaduras sem chumbo, é necessário selecionar fluxos de elevado peso molecular e fluxos com composição elevada de halogéneos podem causar problemas de fiabilidade caso não sejam removidos corretamente numa etapa de limpeza [22].

Outros aditivos podem ser adicionados à composição do fluxo para aumentar a molhabilidade das superfícies ou alterar a viscosidade (no caso da pasta de solda) [22].

Os fluxos são classificados de acordo com a sua composição base (veículo) e com a quantidade de ativador presente (percentagem de halogéneos). A quantidade de halogéneos presente corresponde ao

grau de atividade do fluxo, assim quanto maior for a percentagem presente maior será a atividade do fluxo e do resíduo. A classificação pode ser vista na Tabela 1 [23].

Tabela 1 - Classificação fluxos (adaptado de [24])

Composição do Fluxo	Fluxo/Nível de Atividade do Resíduo do Fluxo	% Halogéneo (em peso)	Tipo de Fluxo	Designação
Rosin (RO)	Baixo	<0,05%	L0	ROLO
		<0,5%	L1	ROL1
	Moderado	<0,05%	M0	ROM0
		0,5-2,0%	M1	ROM1
	Elevado	<0,05%	H0	ROH0
		>2,0%	H1	ROH1
Resin (RE)	Baixo	<0,05%	L0	RELO
		<0,5%	L1	REL1
	Moderado	<0,05%	M0	REMO
		0,5-2,0%	M1	REM1
	Elevado	<0,05%	H0	REH0
		>2,0%	H1	REH1
Organic (OR)	Baixo	<0,05%	L0	ORLO
		<0,5%	L1	ORL1
	Moderado	<0,05%	M0	ORM0
		0,5-2,0%	M1	ORM1
	Elevado	<0,05%	H0	ORH0
		>2,0%	H1	ORH1
Inorganic (IN)	Baixo	<0,05%	L0	INLO
		<0,5%	L1	INL1
	Moderado	<0,05%	M0	INMO
		0,5-2,0%	M1	INM1
	Elevado	<0,05%	H0	INHO
		>2,0%	H1	INH1

No passado, as placas de circuito impresso estavam sujeitas a um processo de limpeza para eliminar os resíduos de fluxo, procedimento que foi posto em causa por volta de 1990. Os agentes de limpeza para a remoção dos resíduos, continham na sua composição CFC's que demonstraram contribuir para a destruição da camada de ozono e que foram substituídos por agentes de limpeza aquosos ou pela eliminação do processo de limpeza através de fluxos com poucos sólidos ou *no-clean*. Os processos de soldadura *no-clean*, como o nome indica, são processos que não necessitam de lavagem. Em contraste com os processos *clean*, os resíduos resultantes do fluxo *no-clean* podem permanecer na superfície do PCB [22].

Na tabela 1 apresentada em cima, os fluxos com terminação L0 e L1 são considerados fluxos *no-clean*.

CAPÍTULO 3. CONTAMINAÇÃO

A indústria tem vindo a aumentar o interesse pela contaminação iónica e a sua relação com a corrosão, fugas de corrente e curto-circuito [11].

As possíveis fontes de contaminação são resultantes dos processos de lavagem do *PCB* durante o seu processamento, dos fluxos de soldadura, do manuseamento, armazenamento e do ambiente de aplicação a que o produto está sujeito [11].

Os contaminantes mais críticos podem resultar da incorreta desativação do fluxo *no-clean*. Estes são compostos higroscópicos capazes de absorver água com bastante facilidade, tornando a reação de corrosão mais rápida com a contribuição de iões condutores.

Contaminantes iónicos, por exemplo cloreto, alteram a taxa de migração eletroquímica, pois provocam reações alternativas e formam espécies iónicas adicionais [11].

3.1 Migração eletroquímica

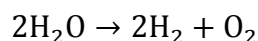
As fugas de corrente devido à contaminação podem provocar a diminuição da resistência ao isolamento entre condutores e levar à migração eletroquímica. Para que ocorra este processo é necessário existir uma corrente aplicada e um eletrólito que resulta de ambiente com humidade, da absorção desta pela superfície e da presença de um metal.

Os fatores que promovem a migração eletroquímica são:

- Contaminação
- Temperatura
- Distância
- Rugosidade dos condutores

A presença de contaminações como resíduos do fluxo ou poeiras têm geralmente maior capacidade de absorção de água e formam por isso um eletrólito para a difusão dos iões [25].

A eletrólise da água decorre do processo de decomposição desta em oxigénio e hidrogénio, através da seguinte reação:

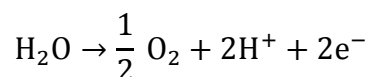


Na superfície dos eletrodos ocorre uma reação de libertação ou incorporação dos eletrões formando um gradiente de pH. No ânodo, a água passa por uma reação de oxidação decompondo-se em oxigénio e prótons enquanto no cátodo a água é reduzida decompondo-se em hidrogénio e hidróxido. As reações alteram o valor do pH, onde no cátodo o ambiente se torna alcalino e no ânodo se torna ácido. A diminuição do pH confere um aumento da solubilidade dos iões metálicos no ânodo.

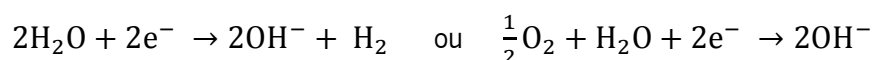
A migração eletroquímica ocorre em três etapas [26]:

1. Dissolução do metal no ânodo;
2. Difusão dos iões do ânodo para o cátodo;
3. Deposição dos iões metálicos no cátodo.

As reações decorrentes do processo de dissolução dos iões no ânodo são descritas pelas seguintes equações [27]:



As reações decorrentes da deposição dos iões no cátodo são representadas pelas seguintes equações [27]:



Os iões no ânodo devem ser capazes de migrar para o cátodo sem formarem outros compostos que não sejam insolúveis. A grande parte dos condutores utilizados como condutores (cobre, outro, platina, paládio) são facilmente oxidados apesar do ouro, platina e paládio necessitarem da presença de contaminantes, como brometo ou cloreto, resultantes dos processos de deposição dos condutores e dos fluxos de soldadura.

A forma das dendrites é dependente do gradiente de pH do eletrólito formado, no qual, o aumento da concentração reduz as ramificações das estruturas metálicas (figura 13).

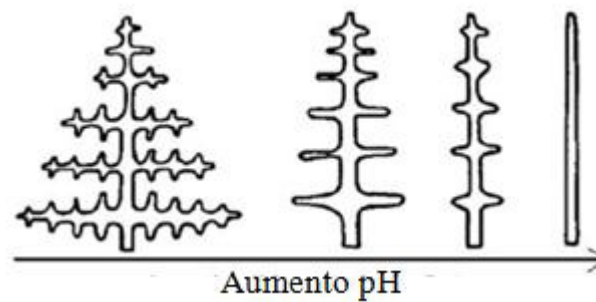


Figura 13 - Estrutura das dendrites com aumento do pH (adaptado de [28])

Quando os sais se depositam no cátodo e vão formando uma estrutura metálica até produzir uma ponte para o ânodo, um curto-circuito ocorre devido à ligação de dois eletrodos de cargas diferentes. Por vezes, quando a corrente é retirada, as dendrites mais finas queimam tornando impossível descobrir as causas da falha e em algumas situações estas são classificadas como falhas desconhecidas [28].

Na migração eletroquímica, os iões nem sempre se depositam em forma de dendrite no cátodo e podem ser encontrados entre o ânodo e o cátodo. Estes iões podem ser depositados aleatoriamente por precipitarem antes de alcançarem o cátodo.

Outra das consequências da migração eletroquímica são as *CAF* (*Conductive Anodic Filaments*) que se distinguem das dendrites pela direção do crescimento (ocorre do ânodo para o cátodo), pela composição (constituído por sais metálicos) e por ocorrerem dentro do *PCB* [26]. Estas caracterizam-se por aparecerem maioritariamente em circuitos com distâncias entre potenciais pequenas e em ambientes não controlados. A figura 14 representa a formação das *CAF*:

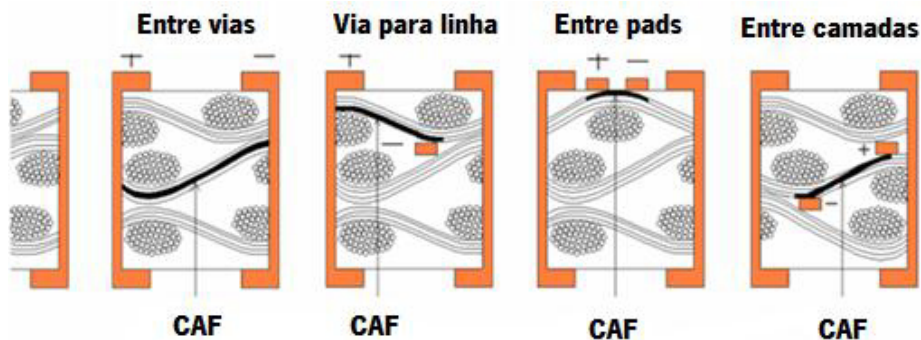


Figura 14 - Crescimento das CAF (adaptado de [29])

O mecanismo é explicado pela degradação da camada de epóxi que permite a absorção de água e consequentemente a formação de um eletrólito. Os passos seguintes são semelhantes ao processo de formação de dendrites, exposto acima [26].

3.2 Fontes de contaminação

As fontes de contaminação são referentes a diversas etapas do processo de produção de *PCBA's*. As contaminações podem então ser provenientes do processo de produção de *PCB's*, produção de componentes e da inserção destes na placa. Exemplos de contaminantes por etapa são [30]:

Produção de *PCB's*:

- Resíduos dos processos químicos;
- Agentes de limpeza alcalinos;
- Resíduos da aplicação da proteção superficial do cobre (ENIG, ImSn e OSP)
- Qualidade da água de limpeza.

Produção de componentes:

- Resíduos dos banhos de metalização;
- Qualidade da água de limpeza;
- Agentes desmoldantes (injeção);
- Resíduos de fluxo.

Inserção de componentes:

- Pasta de solda;
- Soldadura por onda;
- Qualidade da água de limpeza;
- Soldadura por *reflow*;
- Manuseamento;

- Emissão de gás.

As etapas que contribuem com compostos iônicos em grande maioria são os processos de produção de *PCB's* que envolvem deposições metálicas e soluções químicas (*etching*) e os processos de soldadura com a introdução de solda e fluxo [31].

Contudo, o manuseamento de produtos sem proteção contribui para a presença de um composto altamente solúvel em água, NaCl [31].

De forma a perceber quais os iões provenientes de cada processo, a DfR Solutions cruzou resultados e concluiu quais as principais fontes de cada ião. A Tabela 2 apresenta a correlação entre os iões e as suas fontes [31].

Tabela 2 - Fontes de Contaminação (adaptado de [31])

Ião	Fontes
Cloreto	<i>PCB</i> , Fluxo, Lavagem, Manuseamento
Brometo	Retardadores de chama, HASL
Fosfato	Agentes de limpeza
Sulfato	Lavagem, Poluição do ar, Cartão/Plástico
Ácidos Orgânicos Fracos	Fluxo

É possível observar que o cloreto e o sulfato têm diversas fontes e que o brometo se encontra em retardadores de chama (presente no *PCB*) e que o fosfato provém de agentes de limpeza. Como referido, os processos utilizados são os *no-clean*, ou seja, não são utilizados processos de limpeza com agentes químicos [31].

3.3 Medição da contaminação

O valor de contaminação aceitável no presente é definido pela *IPC (Institute for Printed Circuits)*, instituição que define regras de orientação de produção para a indústria eletrónica. O valor determinado é de 1,56 µg NaCl/cm² que surgiu nos anos oitenta e foi definido pela indústria militar permanecendo igual até aos dias de hoje [23]. Contudo, os produtos militares não são similares aos produtos da eletrónica automóvel e assim é necessário compreender qual o valor correto para que seja

possível considerar que o produto se encontra limpo e livre de falhas provenientes de contaminações. A equação que determina a contaminação é dada por [33]:

$$\text{Contaminação} \left(\frac{\mu g}{cm^2} \right) = \frac{\text{Concentração} \left(\frac{\mu g}{ml} \right) \times \text{Volume solução} (ml)}{\text{Área} (cm^2)}$$

Onde:

- Concentração – resultado da concentração apresentada no teste para a amostra [33];
- Volume solução – total de litros da solução usada para teste [33].
- Área – área da amostra [33].

É importante realçar que o limite definido é referente ao método de teste *ROSE*, onde a contaminação medida é apresentada como um valor total. Este teste não diferencia os compostos iónicos presentes na extração das amostras, apenas faz a leitura da condutividade geral da solução e a compara com a quantidade necessária de NaCl necessária para a mesma condutividade [33].

A área considerada para o cálculo final da contaminação, tem um impacto significativo e para tal a IPC define o método de cálculo da mesma [33]:

$$\text{Área PCB} (cm^2) = \text{Comprimento} \times \text{largura} \times 2$$

$$\text{Área PCBA} (cm^2) = \text{Área PCB} + (\text{até } 50\% \text{ do cálculo anterior})$$

Interpretando o método de cálculo, percebe-se que o limite máximo de componentes só pode ser até a um valor máximo de cinquenta por cento da área do *PCB* [33].

A IPC regularizou também os valores aceitáveis por ião para os *PCB's* através da análise por cromatografia iónica, apesar do método anteriormente referido ser considerado o mais simples e com maior aplicabilidade nas linhas de produção. Os limites definidos encontram-se na Tabela 3 divididos pelo acabamento da superfície utilizado [34].

Tabela 3 - Limites de Contaminação de PCB's (adaptado de [34])

Iões	PCB	
	Outros	OSP (Organic Solderability Preservative)
Cloreto	0,75 µg/cm ²	0,75 µg/cm ²
Brometo	1 µg/cm ²	1 µg/cm ²
Sódio + Potássio	2 µg/cm ²	4 µg/cm ²
Cálcio + Magnésio	3 µg/cm ²	3 µg/cm ²
Inorgânicos	3,8 µg/cm ²	5,9 µg/cm ²

Os iões a incluir no total de inorgânicos são o lítio, amónio, fluoreto, nitrato, nitrito, sulfato e fosfato.

Os limites encontram-se divididos segundo o acabamento superficial da placa em que o OSP é distinguido dos outros acabamentos (*ImSn*, *ENIG*, *HASL*) apenas no grupo dos contaminantes inorgânicos.

Recentemente, a IPC instituiu limites de contaminação para os PCBA's, contudo os limites estão apenas definidos para compostos aniónicos sendo que os catiónicos apenas são referenciados nos limites para PCB's. Neste caso, não é feita a distinção entre os acabamentos superficiais. Os limites são apresentados na Tabela 4 [34].

Tabela 4 - Limites de Contaminação de PCBA's (adaptado de [34])

Espécies Iónicas	Limite Máximo de Contaminação
Brometo	1,55 µg/cm ²
Cloreto	0,93 µg/cm ²
Fluoreto	0,47 µg/cm ²
Sulfato	0,47 µg/cm ²
Fosfato	1,09 µg/cm ²
Nitrato	0,47 µg/cm ²
Ácidos Orgânicos Fracos	3,88 µg/cm ²

É possível observar que os limites das concentrações de cloreto e brometo são mais elevados após os processos de montagem. Segundo a literatura, estes iões surgem dos processos de produção de PCB's e dos processos de soldagem [34].

3.4 Efeitos da contaminação

De forma a proteger os componentes com elevada sensibilidade à humidade, são utilizados revestimentos em resina que impedem a absorção de água (*coating*).

A adesão deste revestimento está relacionada com a presença de contaminantes na superfície dado que a adesão é diminuída. Quando a adesão não é adequada, o produto em funcionamento sujeito a abrasão ou temperatura pode delaminar ou fissurar e as áreas sensíveis à humidade ficam expostas.

As figuras 15 e 16 esquematizam o efeito da ocorrência de fissuras com a exposição a temperatura ou abrasão.

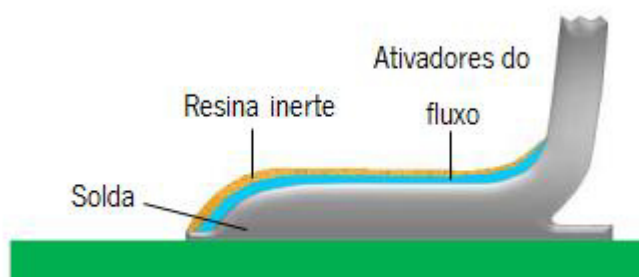


Figura 15 – Resina inerte (adaptado de [48])

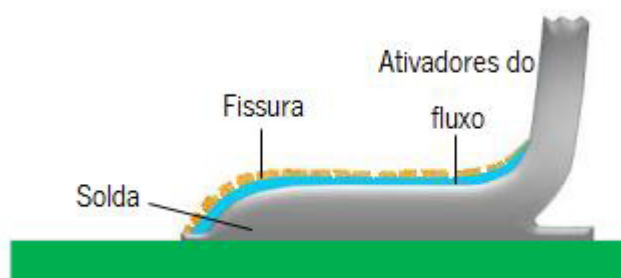


Figura 16 – Fissuras (adaptado de [48])

As fissuras provocadas e consequente exposição dos ativadores do fluxo (não se encontra desativo) pode levar à absorção de água dado que os ativadores do fluxo se caracterizam por serem higroscópicos.

O coating, quando aplicado, cobre a camada de resina inerte protegendo toda a superfície da absorção de humidade. Com a ocorrência de fissuras ou delaminações, a função do coating é anulada.

As fissuras do revestimento e as delaminações quando exposto a mudanças climáticas podem ser resultantes da presença dos resíduos do fluxo. Também alguns compostos do fluxo, tais como o enxofre e o amónio, diminuem a adesão enquanto alguns compostos do *soldermask* provocam delaminações e influenciam as propriedades de molhabilidade.

Um estudo realizado por Rathinavelu, incidiu na avaliação do comportamento do coating em amostras limpas e não limpas. O fluxo utilizado no estudo foi um no-clean, onde foi aplicado um coating de acrílico. A quantidade de resíduos no PCBA's foi classificada como sendo dependente da temperatura de exposição e a presença destes resíduos resultou na degradação do revestimento e no aparecimento de bolhas. Elevadas migrações eletroquímicas e fugas de corrente foram observadas na presença de resíduos de fluxo [2].

3.5 Estado da arte

De forma a correlacionar os efeitos da migração eletroquímica com as contaminações, alguns estudos têm vindo a ser desenvolvidos.

Daniel Manzari [35], realizou um estudo sobre migração eletroquímica do estanho e a microestrutura das dendrites resultantes. Os testes foram desenvolvidos em chips cerâmicos com elétrodos de estanho e pequena percentagem de chumbo (2% em peso). As dendrites formaram-se sob potenciais de 5V e 12V na presença de um eletrólito com a concentração de cloretos de 10ppm e foi reportado que os ramos laterais das dendrites de 5V eram mais compridos quando comparados com as de 12V. Quanto à estrutura, esta era heterogênea ao longo da direção de crescimento.

Xiankang Zhong et. al. [36], provou que o crescimento de dendrites de estanho ocorre em eletrólitos de baixas ou altas concentrações de cloreto, apesar de ser habitualmente sugerido que as dendrites não se formam em soluções de concentrações elevadas de cloreto. Para baixas concentrações, observou que as dendrites coexistiam com precipitados e que em concentrações médias não havia crescimento de dendrites mas apenas precipitados pois estes atuam como uma barreira à migração de iões.

A influência da espessura da camada de eletrólito contendo cloreto foi avaliada por Xiankang [37]. Os resultados comprovaram que a taxa de corrosão aumenta com a diminuição da espessura da camada do eletrólito numa fase inicial, pois esta é determinada pela difusão do oxigénio. Numa fase mais tardia, o processo de migração anódico em camadas de 50µm e 100µm é inibido devido à dificuldade de difusão dos iões metálicos dissolvidos na solução. A taxa máxima de corrosão ocorreu para uma espessura de 200µm dado que representa a transição do controlo catódico para o controlo anódico.

A migração eletroquímica é também afetada pela superfície de acabamento dos PCB's. Bo-In No et al. [38] investigou diferentes acabamentos (*ENIG – Electroless Nickel Immersion Gold, electroless Ag e electroplated Sn*), diferentes distâncias entre elétrodos e voltagens. A taxa de *ECM (electrochemical migration)* aumentou com a diminuição da distância entre elétrodos de carga contrária e com o aumento da voltagem aplicada. As dendrites cresceram com velocidades diferentes sendo que a velocidade foi mais reduzida para o acabamento em *ENIG* e mais elevada para o *electroless Ag*.

Um dos processos relacionados com a contaminação são os resíduos do fluxo de soldagem que podem promover a corrosão quando o componente eletrónico está aplicado em ambientes húmidos dado que estes resíduos contêm espécies iónicas. A presença de iões aumenta a condutividade da camada de eletrólito e aumentam a velocidade de reação. Morten [39], concluiu que os resíduos são a causa das falhas por corrosão e que estes podem atuar como camada isolante mas também como aceleradores da migração.

Manzari [40], realizou em 2011 um estudo sobre o mecanismo de migração eletroquímica do estanho onde avaliou os efeitos dos cloretos, brometos, poeiras e pH. Com baixas concentrações de cloretos verificou-se a formação de dendrites, mas para concentrações mais altas observou que estas não se formavam, contudo houve elevada corrosão no ânodo. Para os brometos, o fenómeno foi o mesmo para baixas e altas concentrações, sendo que para elevadas concentrações a atividade eletroquímica mostrou-se superior e surgiu uma camada branca na superfície. Concluiu que o potencial, a distância entre elétrodos e a mobilidade das espécies iónicas presentes na solução modificam o mecanismo da migração pela alteração do campo elétrico, cinética da reação, estabilidade dos iões de estanho na solução e migração iónica.

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, técnicas de caracterização da contaminação e os procedimentos de realização dos testes.

Os materiais caracterizados foram placas de circuito impresso e diferentes fases de produção. As amostras foram caracterizadas por testes de análise da desativação do fluxo, *ROSE* e Cromatografia Iônica, onde para estas duas últimas análises foram realizadas extrações a 25°C e 80°C, respetivamente.

A figura 17 corresponde a uma esquematização das etapas de trabalho desenvolvidas ao longo da realização da dissertação.

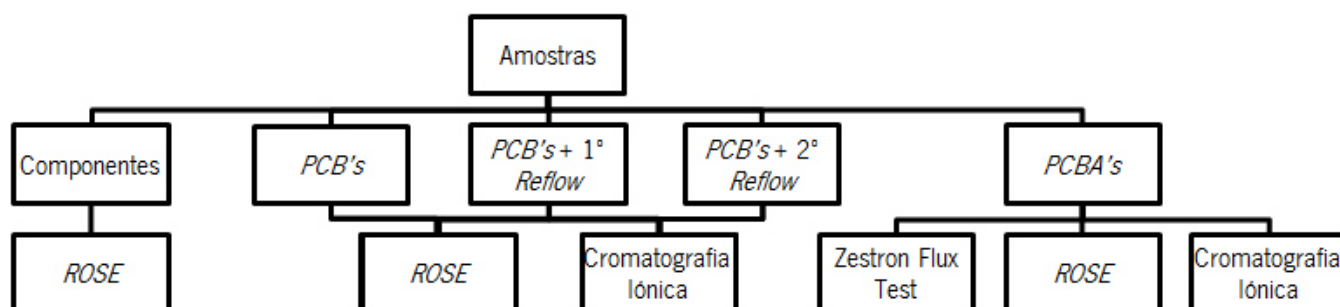


Figura 17 - Etapas de trabalho

4.1 Materiais

As análises foram realizadas em amostras retiradas dos processos de produção para que as condições não fossem alteradas. Desta forma, as placas foram então retiradas do processo normal de produção da empresa.

Para a avaliação da contaminação, foram selecionadas amostras de 4 condições diferentes, descritas de seguida.

As áreas das amostras para cálculo da contaminação, influenciam significativamente os resultados finais (como foi referido no Capítulo 3). As áreas selecionadas para cada espécie de amostra são descritas de seguida.

Por questões de confidencialidade não podem ser apresentadas imagens.

4.1.1 PCB's

A primeira amostra é referente ao material de entrada na empresa, que corresponde apenas à placa de circuito impresso sem componentes.

Neste caso, as placas selecionadas têm um acabamento em ouro/níquel.

A área dos PCB's foi calculada de acordo com a IPC [33, 41]:

$$\text{Área (cm}^2\text{)} = 18,5 \times 15,8 \times 2 = 584,6 \text{ cm}^2$$

4.1.2 PCB's com primeiro reflow

Após a recção das placas, estas são sujeitas ao primeiro processo de montagem. Assim, são inseridos os componentes SMT num dos lados da placa através da aplicação de pasta de solda e da sua passagem no forno de *reflow*.

Para determinação da percentagem de componentes foi utilizado o software AutoCad para realização do desenho da placa e o imageJ para cálculo da área populada.

$$\text{Área (cm}^2\text{)} = \text{Área PCB} + 21\% = 707,4 \text{ cm}^2$$

4.1.3 PCB's com segundo reflow

As placas são sujeitas ao segundo processo de *reflow* e assim, são caracterizadas por conterem componentes nas duas fases da placa.

Para determinação da percentagem de componentes foi utilizado o software AutoCad para realização do desenho da placa e o imageJ para cálculo da área populada.

$$\text{Área (cm}^2\text{)} = \text{Área PCB} + 47\% = 859,4 \text{ cm}^2$$

4.1.4 PCBA's

Para montagem dos componentes de maiores dimensões, o último processo consiste na soldadura por onda. Os componentes são montados e a placa é inserida dentro de um forno onde passa por um banho de solda.

Como o cálculo da área de componentes ultrapassava o valor de 50% imposto pela IPC, esse foi o valor considerado para os cálculos [33, 41].

$$\text{Área (cm}^2\text{)} = \text{Área PCB} + 50\% = 876,9 \text{ cm}^2$$

4.2 Métodos

4.2.1 Teste de Fluxo – Zestron


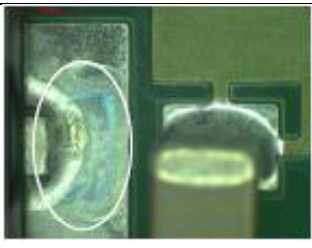
Este método permite analisar a presença de ativadores nas placas após o processo de soldadura.

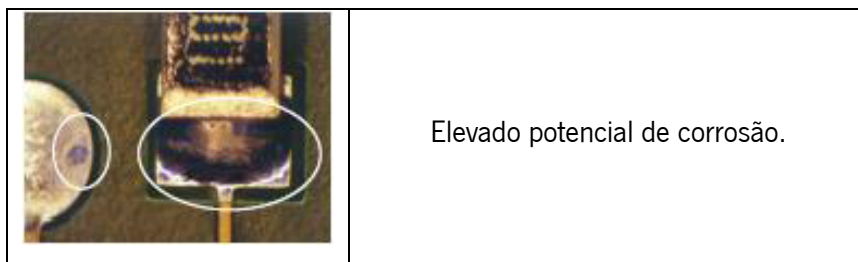
É um método simples e rápido que consiste na aplicação de uma solução que reagindo ou não com os ativadores, apresenta uma coloração [42].

Após o processo de soldadura, a resina deve encapsular os ativadores como foi explicado no capítulo 3. Assim, a solução de análise não deverá reagir com nada.

As análises dos resultados do teste de fluxo são interpretadas segundo as imagens da tabela 5 [42].

Tabela 5 - Análise de resultados – Zestron (adaptado de [42])

	<p>Incorreto encapsulamento dos ativadores pela resina;</p>
	<p>Possíveis fugas de corrente e curto-circuito;</p>



A avaliação da estabilidade do fluxo foi realizada num *PCBA* (em vários componentes) por ser uma amostra com os dois processos de soldadura. Desta forma, os *PCB's* e as amostras de primeiro e segundo *reflow* não foram avaliadas.

O teste é realizado pela aplicação do reagente da Zestron sobre a placa toda ou sobre os componentes selecionados e o tempo de aplicação é de três minutos. Após esse processo, a placa é lavada com água desionizada e deve secar totalmente. O último passo consiste na recolha de imagens no microscópio ótico.

O procedimento efetuado é ilustrado na figura 18.

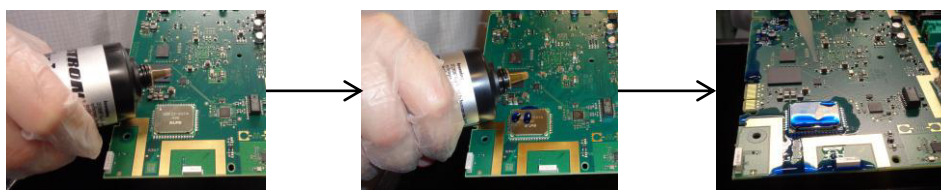


Figura 18 - Metodologia - Zestron

4.2.2 ROSE

O teste *ROSE* tem como base um princípio simples que consiste na leitura da condutividade da solução à qual a amostra é submetida.

Este método compara a condutividade ou resistividade da solução com a condutividade ou resistividade de uma solução conhecida, neste caso o NaCl, e apresenta o valor de NaCl necessário para essa mesma condutividade. As amostras são sujeitas a uma extração numa solução de 50/50% (%v) ou 75/25% (%v) de álcool isopropílico e água desionizada [33].

O método de extração e de leitura, faz com que o teste seja dividido em três metodologias diferentes:

- Manual – A extração é feita manualmente. É utilizada uma das soluções referidas em cima e a amostra é colocada num saco de baixa extração iónica e de seguida é lida a condutividade ao longo do tempo [33];
- Estático – A extração e leitura são efetuadas num equipamento com configuração semelhante ao da figura 19. A amostra é colocada num tanque, que contém a solução no seu interior, e esta é feita circular da válvula para a célula de leitura e por fim novamente para o tanque. Esta circulação da solução provoca a agitação da mesma e a contaminação é extraída com maior facilidade. No final do ciclo de leitura, a solução passa pela célula de regeneração, que contém uma resina de captação dos iões, até atingir uma condutividade suficientemente baixa para começar um novo teste [33];
- Dinâmico – O teste dinâmico distingue-se do estático apenas pela circulação da solução durante o teste. Neste caso, a solução de extração sai do tanque para a válvula, passa na célula de leitura da condutividade e antes de regressar ao tanque, passa também pela célula de regeneração. Com este ciclo, a solução está constantemente a ser renovada e a explicação apresenta para a utilização deste ciclo é a saturação da solução. Ou seja, a solução nunca ficaria saturada. Contudo, as soluções conseguem extrair até $30 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$, valor que não é atingido uma vez que as amostras se encontram muito distantes desse mesmo valor [33].

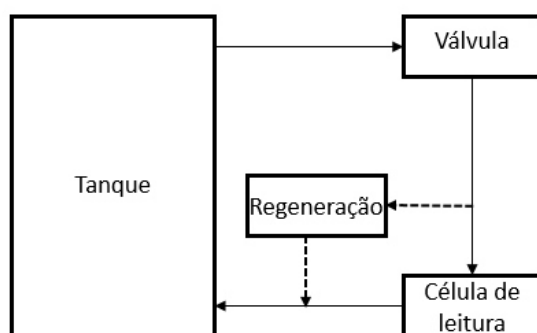


Figura 19 - Esquematização ROSE

As amostras foram testadas no equipamento Contaminometer CM11+ da Gen3systems (figura 20) que se caracteriza por ser um equipamento de bancada de pequenas dimensões e de funcionamento estático.

As condições utilizadas para o teste são descritas na tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros do ROSE

Tempo	15 minutos
Temperatura	25°C
Solução de extração	75/25 (%v) IPA/DI

No software que acompanha o equipamento, os resultados são extrapolados e apresentados na forma final. Para tal, no início de cada teste é necessário introduzir as dimensões das placas e a percentagem de componentes existentes em cada uma (quando aplicável). As dimensões utilizadas são referidas no ponto 4.1.

No final de cada teste, a solução de extração é regenerada até atingir um valor aceitável para iniciação do próximo teste.



Figura 20 - Contaminometer CM11+

4.2.3 Cromatografia Iônica

O termo cromatografia foi utilizado pela primeira vez em 1906 por Tswett e descrito como “um método em que os componentes de uma mistura são separados numa coluna adsorvente” [45]. Contudo, a cromatografia iônica surgiu em 1975 e foi desenvolvida por Small et al [44]. Este método permite a separação e quantificação de iões presentes na mesma solução através da medição da condutividade [44].

A figura 21 apresenta um fluxograma da cromatografia.

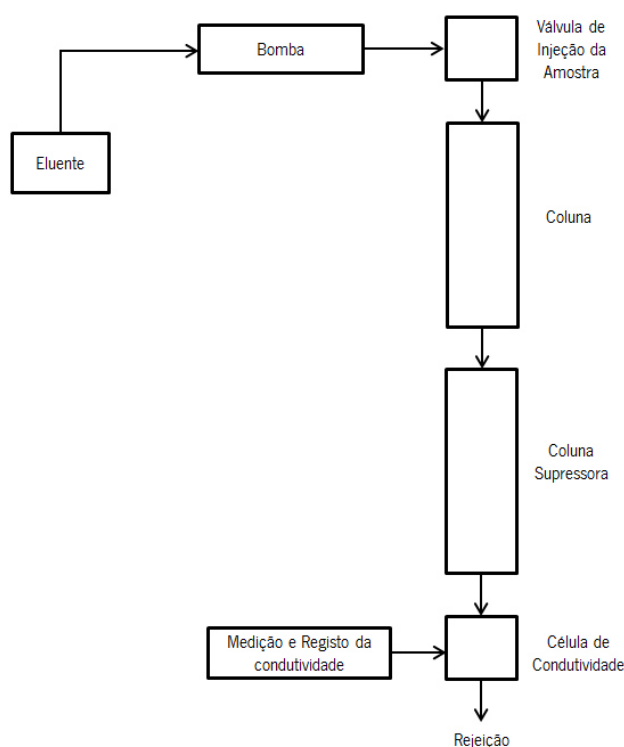
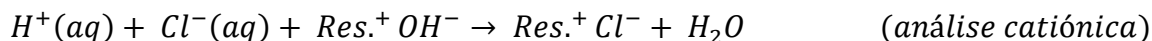
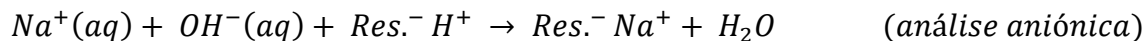


Figura 21 - Fluxograma Cromatografia (adaptado de [43])

O método tem princípios estabelecidos na troca iônica e a deteção e determinação dos iões contidos na solução da amostra é feita com base na condutância elétrica.

No entanto, um problema de medição resultava da elevada condutividade do eluente que não permitia a leitura dos iões presentes. A introdução do supressor após a coluna analítica, que converte os iões do solvente para uma condutância baixa ou nula mas não altera os iões da amostra, veio solucionar este problema. Os processos de troca iônica consistem no equilíbrio de troca iônica em solução com iões na superfície de um sólido (resina) [44].

As reações no supressor das análises catiónicas e aniônicas são representadas pelas seguintes equações [45]:



Neste método, a amostra é aplicada num extremo da fase estacionária sendo transportada pelo eluente (solvente móvel) até à separação dos iões [43]. A figura 22 esquematiza a separação de dois compostos na coluna separadora.

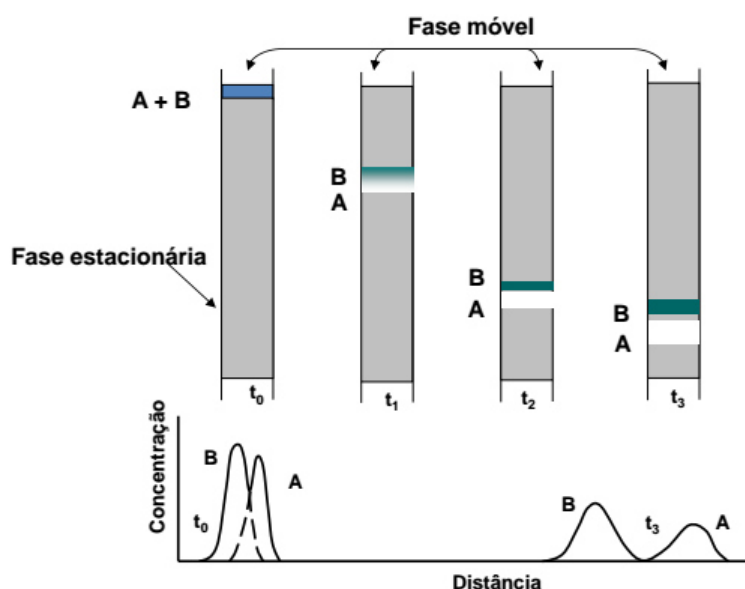


Figura 22 - Funcionamento da Cromatografia [45]

Uma amostra de composição A + B é introduzida na coluna (t_0) e com a adição da fase móvel (eluente) a amostra é forçada a atravessar a coluna onde ocorrerá a divisão entre a fase móvel e a fase estacionária (t_1) [43].

As adições de solvente levam a que as moléculas transitem a coluna numa série de transferências entre as fases móvel e estacionária [44].

As diferenças nas velocidades levam à separação em zonas ou bandas ao longo do comprimento da coluna. Essas zonas individuais chegam ao detetor onde são recolhidas separadamente (t_3) [44].

A retenção das espécies é dependente de vários fatores tais como: a composição da fase móvel, o tipo de fase estacionária, as forças intermoleculares entre as fases e as substâncias e a temperatura [45].

Em resumo, cada ião tem uma determinada afinidade com a resina (coluna) que resulta em tempos de retenção distintos. Os iões com maior afinidade movem-se a uma velocidade inferior e assim o seu tempo de retenção é mais elevado [43].

Os resultados são apresentados em cromatogramas, como é representado na figura 23.

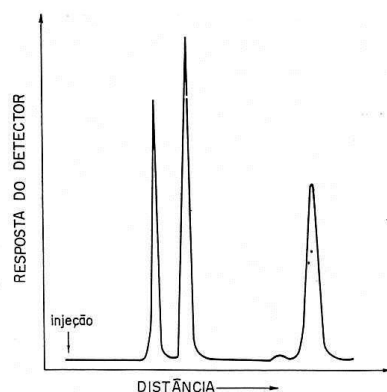


Figura 23 - Cromatograma [46]

a) Método Quantitativo: Curva de Calibração

Para análise dos compostos presentes nas amostras, em primeiro lugar é necessário traçar uma curva de calibração de forma a conseguir quantificar os iões presentes.

Foram realizadas calibrações em fases diferentes: curva aniónica e curva catiónica, uma vez que era necessário trocar a coluna analítica de leitura de iões para catiões.

As soluções preparadas numa fase inicial, permitiram analisar os tempos de retenção de cada ião e otimizar a separação dos mesmos. Os iões considerados para análise foram definidos pela IPC 2.3.28C.

Os tempos de retenção catiónica são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Tempos de retenção dos cátions (Eluente – 20 mM ácido metanossulfônico, Fluxo - 1,0 ml/min)

Catião	Tempo de retenção (min)
Sódio	3,5
Amônio	4,1
Potássio	5,1
Magnésio	5,7
Cálcio	7,2

Os tempos de retenção aniônica são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Tempos de retenção dos aniões (Eluente – 7,5 mM NaOH, Fluxo - 1,44 ml/min)

Anião	Tempo de retenção (min)
Fluoreto	2,6
Acetato	3,1
Formiato	3,5
Cloreto	5,6
Nitrato	13
Malato	16,6
Sulfato	24
Fosfato	67

Após a análise dos tempos de retenção, soluções padrão foram preparadas para calibração do equipamento.

As concentrações foram otimizadas para cada ião e de seguida foram injetadas com diferentes diluições. As áreas obtidas para cada concentração permitem a construção de uma reta e respetiva equação onde é possível substituir a área. Um exemplo de um padrão de calibração para três cátions (lítio, sódio e potássio) é apresentado na figura 24.

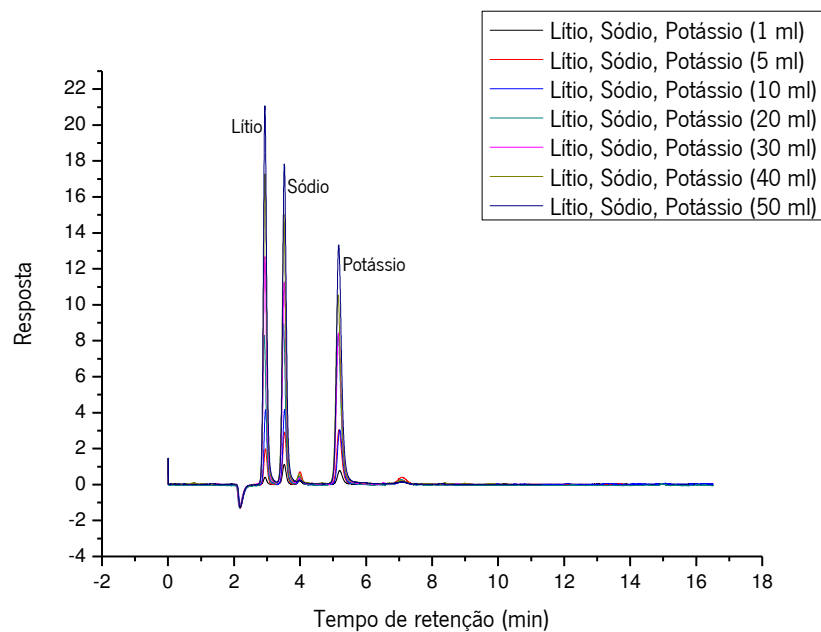


Figura 24 - Padrão de calibração

Após o cálculo das concentrações e das áreas de pico para cada íon nas diferentes diluições, são retiradas as retas de calibração. Um exemplo de curva de calibração para o cálcio é apresentado na figura 25.

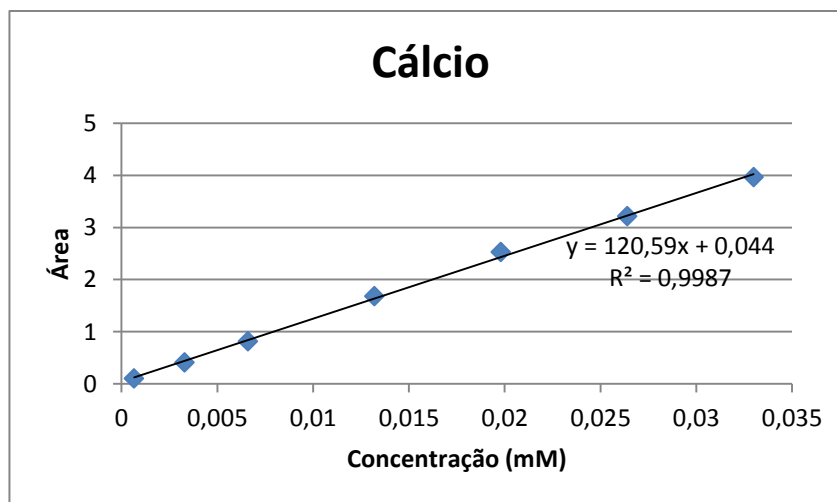


Figura 25 - Reta de calibração do cálcio

A quantificação dos íões é descrita pela equação:

$$y = mx + b$$

Onde:

- y – área (retirada do cromatograma)
- x – concentração (mM)
- m – declive
- b – ordenada na origem

Os limites de deteção e quantificação foram calculados para analisar se as amostras se situavam acima destes, caso contrário novas calibrações são necessárias dado que o erro associado se torna elevado e são apresentados no próximo capítulo. Os limites são calculados pelas seguintes equações [45]:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

$$ldd = 3,3 \frac{S_{y/x}}{b}$$

$$ldq = 10 \frac{S_{y/x}}{b}$$

Onde:

- y_i – área obtida nas curvas de calibração
- \hat{y}_i - área teórica
- n – número de análises

b) Preparação das amostras – Extração

A preparação das amostras foi realizada de acordo com a IPC 2.3.28B.

Para análise da contaminação presente nas amostras e dado que a cromatografia necessita da injeção de uma solução aquosa, foram extraídas três amostras de cada condição.

A extração foi realizada nas seguintes condições:

Tabela 9 - Parâmetros de extração

Temperatura	80°C ± 2°C
Tempo	60 ± 5 min

A solução de extração é composta por 75/25% (%v) de álcool isopropílico e água desionizada, respetivamente. O álcool utilizado foi da Fisher Scientific code: P/7500/17 com elevado grau de pureza.

A extração ocorreu dentro de um saco de baixa extração iónica e resistente à solução e temperatura ao qual foi sujeito (Kapak SealPAK 503).

**Figura 26 - Preparação da extração**

As amostras foram colocadas em banho-maria no forno com vários termopares para controlo da temperatura. Estiverem submetidas a 80°C durante 60 minutos.

Após a extração, a solução era retirada de forma a arrefecer e de seguida ser injetada. Todas as soluções foram injetadas na coluna aniónica e catiónica, com o objetivo de analisar todos os iões na mesma solução.

As análises aniónicas foram realizadas no equipamento Dionex DX-100 com a coluna IonPac AS11-HC e o supressor Dionex ASRS 400 4mm.

Para a realização das análises catiónicas foi necessário alterar a configuração do cromatografo para a coluna Dionex IonPac CG12A e para o supressor Dionex CERS 500 4mm.

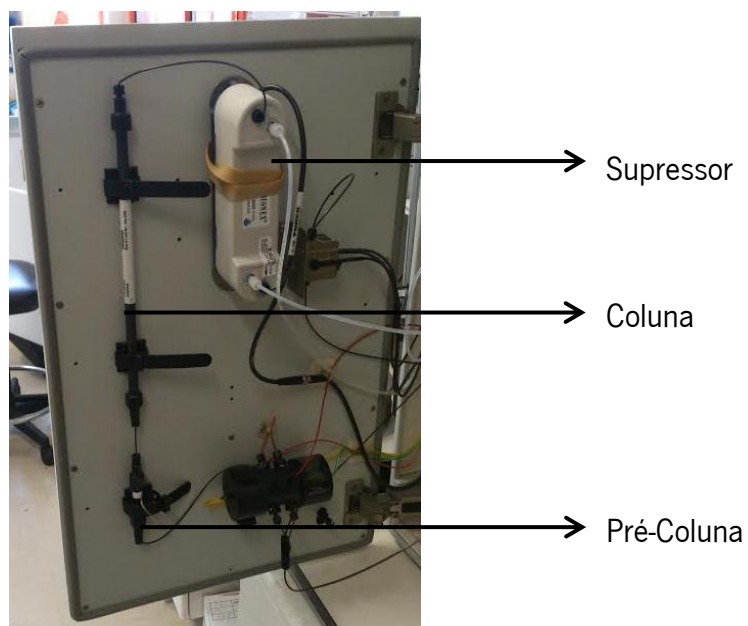


Figura 27 - Supressor, pré-coluna e coluna (Dionex)

Após o arrefecimento da solução, a amostra foi introduzida no injetor através de uma seringa de 1ml (figura 28). O tempo de duração do teste foi dependente dos tempos de retenção obtidos para cada ião. Assim, os tempos de análise aniónica foram muito superiores aos tempos da análise cationica, como se pode observar na tabela 10.



Figura 28 - Injetor (Dionex)

Todas as amostras foram injetadas quatro vezes (duas para análise catiónica e duas para análise aniónica) de forma a obter réplicas evitando possíveis erros de leitura. A diluição das amostras foi também necessário para uma melhor resolução dos picos. As condições de análise são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10 - Condições de análise para a Cromatografia Iónica

Tempo (análise aniónica)	70 min
Tempo (análise catiónica)	10 min
Diluição (análise aniónica)	25 vezes
Diluição (análise catiónica)	16 vezes
Eluente (análise aniónica)	<i>NaOH</i>
Eluente (análise catiónica)	<i>CH₃SO₃H</i>

Para análise dos resultados, foi necessário calcular as áreas de cada pico (referente a cada ião) e substituir essa mesma área na reta de calibração (referente também a cada ião). Como exemplo, é utilizada a reta de calibração do cloreto.

$$y = 128,1x - 0,095$$

O valor a calcular é o x que corresponde à concentração do cloreto e o valor de y é referente à área do pico retirada do cromatograma.

Como foram feitas diluições, é necessário ter em conta o número de vezes da mesma. Neste caso o fator de diluição foi 25.

$$\text{concentração de cloreto (mM)} = x \times \text{fator diluição}$$

De seguida, calculou-se o número de moles pela equação:

$$C = \frac{n}{V}$$

O cálculo das concentrações de cada ião é obtido pelas equações:

$$\text{Concentração final } \left(\frac{g}{l}\right) = M \left(\frac{mol}{l}\right) \times \text{Massa Molar cloreto } \left(\frac{g}{mol}\right)$$

$$\text{Concentração final } \left(\frac{\mu g}{ml}\right) = \text{concentração final } \left(\frac{g}{l}\right) \times 10^3$$

O cálculo final da contaminação é descrito pela seguinte equação:

$$\text{Contaminação } \left(\frac{\mu g}{cm^2}\right) = \frac{\text{Concentração } \left(\frac{\mu g}{ml}\right) * \text{Volume solução (ml)}}{\text{Área (cm}^2\text{)}}$$

Os cálculos descritos acima foram realizados individualmente para cada ião presente em todas as amostras.

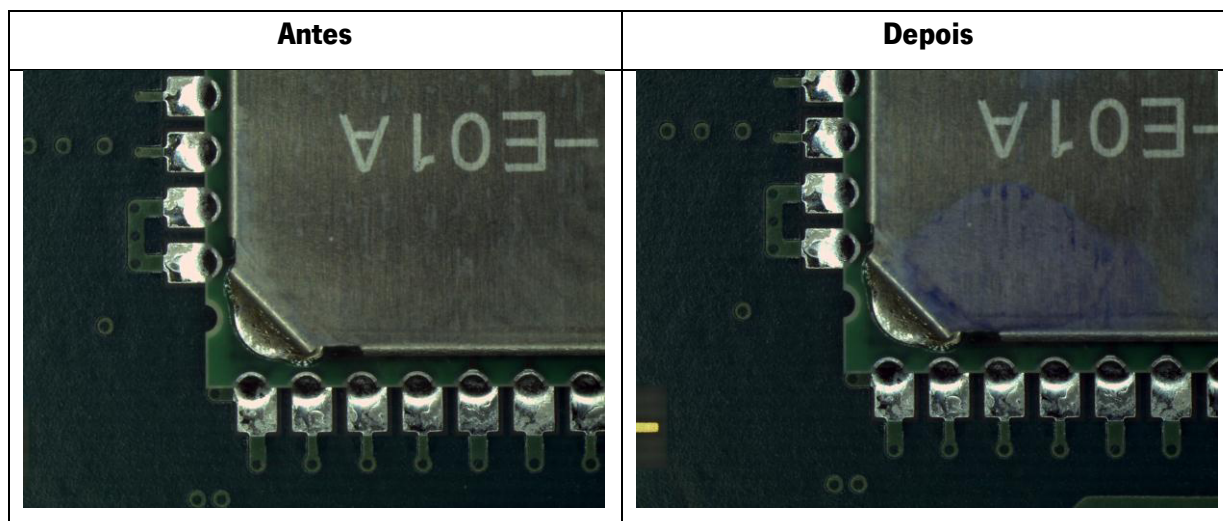
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

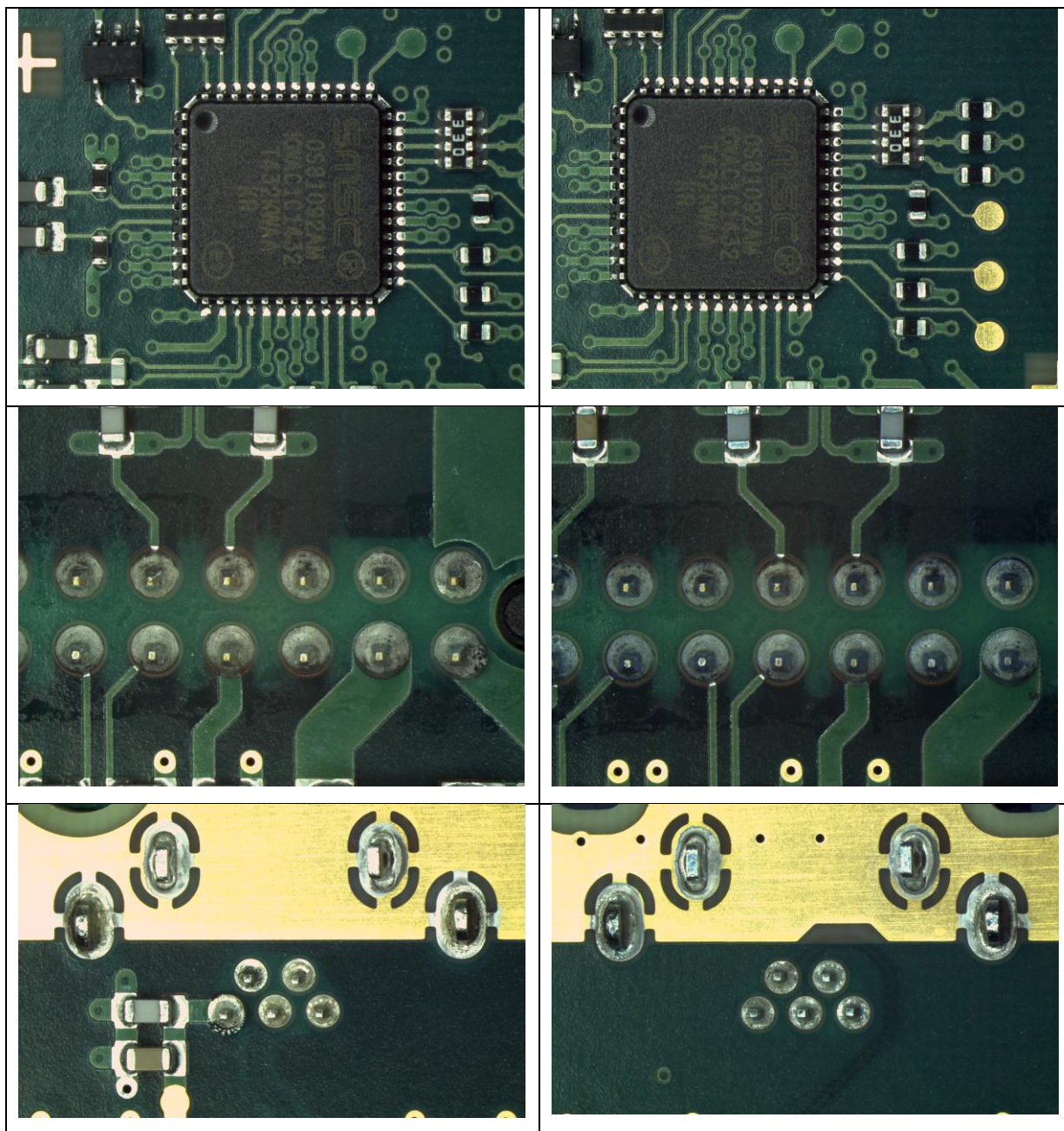
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na realização da dissertação nas etapas de caracterização da contaminação, através de três métodos distintos. Avaliação por inspeção visual com o teste de fluxo Zestron e avaliação química por *ROSE* e Cromatografia Iônica.

5.1 Teste de Fluxo Zestron

O teste consiste na avaliação da interação do reagente com o fluxo e assim não é um teste de quantificação da contaminação, apenas tem a função de avaliar a estabilidade do fluxo e dos seus ativadores. Os resultados são avaliados através da comparação das amostras com as imagens apresentados no catálogo do produto. Os componentes avaliados foram dois conectores da soldadura por onda e QFN, cristal e um conector da soldadura *reflow*. As imagens de comparação entre amostras são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do teste Zestron





É possível observar que o fluxo se encontra estável porque não foram encontrados sinais de reação, ou seja, não surgiram indicadores de possíveis falhas. Apenas se observa que o cristal se encontra com coloração azul na parte superior, mas é reportado no catálogo de análise que as tintas de marcação dos componentes podem reagir e adquirir essa mesma coloração. Esta reação não apresenta qualquer risco para a fiabilidade do produto.

5.2 ROSE

A avaliação da contaminação presente nos produtos da indústria eletrônica é sistematicamente avaliada através deste método que permite uma análise rápida e geral do estado do produto na fase que se pretende avaliar.

A figura 29 mostra os resultados obtidos para o produto na fase de entrada da matéria-prima na empresa (*PCB's*) realizados em três amostras.

Verifica-se que os valores de contaminação se encontram significativamente distantes do valor limite imposto ($1,56 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$) sendo que os valores obtidos entre as amostras são muito aproximados e variam entre $0,038 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ e $0,049 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$.

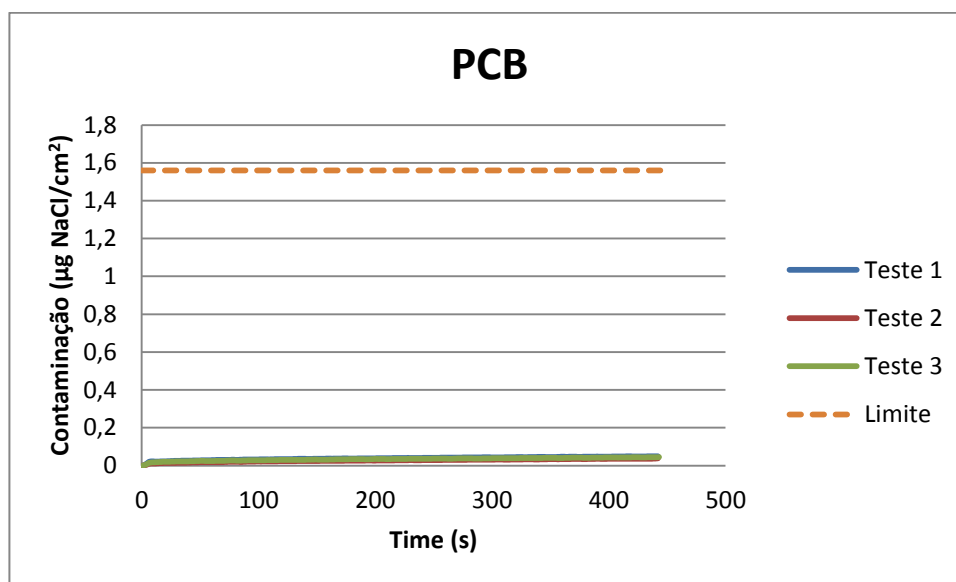


Figura 29 - Gráfico da contaminação de *PCB's* (*ROSE*)

A figura 30 mostra os resultados obtidos para a primeira fase de produção ao qual as placas são sujeitas. Este processo, primeiro *reflow*, consiste na introdução dos componentes de uma face das placas (primeiro lado a produzir) e na soldadura dos mesmos. Assim, as amostras estão sujeitas à inserção de componentes, introdução de pasta de solda (que contém fluxo) e sujeitas a elevadas temperaturas (aproximadamente 260°C no forno de *reflow*). Os valores obtidos para a contaminação são muito aproximados para as amostras sendo que varia entre $0,164 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ e $0,222 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ que também se encontra abaixo do limite definido.

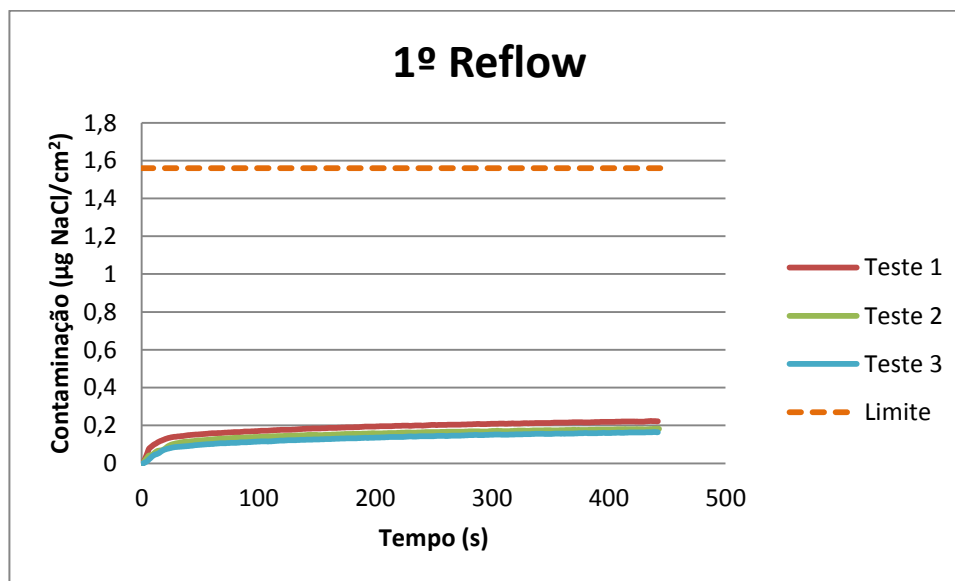


Figura 30 - Gráfico da contaminação de amostras com primeiro *reflow* (ROSE)

A figura 31 mostra os resultados obtidos para a segunda fase de produção ao qual as placas são sujeitas. Este processo, segundo *reflow*, consiste na introdução dos componentes da face das placas que se encontra livre de componentes (segundo lado a produzir) e na soldadura dos mesmos. Assim, as amostras estão sujeitas à inserção de componentes, introdução de pasta de solda (que contém fluxo) e sujeitas a elevadas temperaturas (aproximadamente 260°C no forno de *reflow*). É preciso realçar que componentes de maiores dimensões são habitualmente introduzidos nesta etapa, uma vez que ao serem introduzidos no primeiro *reflow* poderiam cair quando sujeitos a um novo ciclo de elevada temperatura. Os valores obtidos para a contaminação são muito aproximados para as amostras sendo que varia entre 0,169 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ e 0,189 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ que também se encontra inferior ao limite definido.

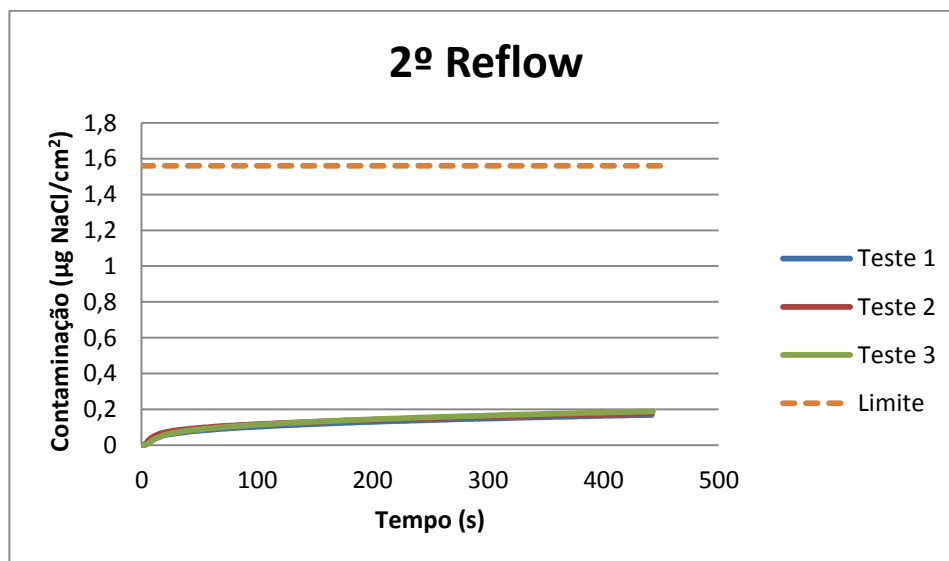


Figura 31 - Gráfico da contaminação de amostras com segundo *reflow* (ROSE)

A figura 32 mostra os resultados obtidos para a última fase de produção ao qual as placas são sujeitas (tendo em conta inserção de componentes, outros processos podem surgir tal como a adição de revestimentos). Este processo, soldadura por onda, consiste na introdução dos componentes de elevadas dimensões e pesos com a característica de serem *through-hole* e na soldadura dos mesmos. Assim, as amostras estão sujeitas à inserção de componentes, aplicação de fluxo por spray em toda a área, aplicação de solda através de um banho e sujeitas a elevadas temperaturas (aproximadamente 260°C no forno). O processo de onda é considerado pela literatura o mais problemático em comparação ao *reflow*, uma vez que toda a área da placa a soldar é sujeita à aplicação do fluxo. Tal como foi dito no capítulo 3, o fluxo e os seus resíduos após soldadura são considerados os contaminantes mais abundantes e prejudiciais para as falhas por excesso de contaminação. Os fluxos *no-clean* transformaram-se num potencial de falha uma vez que permanecem nas placas e podem não ter sofrido corretamente os processos químicos que os tornam estáveis. Contudo, os valores obtidos para a contaminação encontram-se abaixo do limite de contaminação e variam entre os 0,368 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$ e 0,37 $\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$.

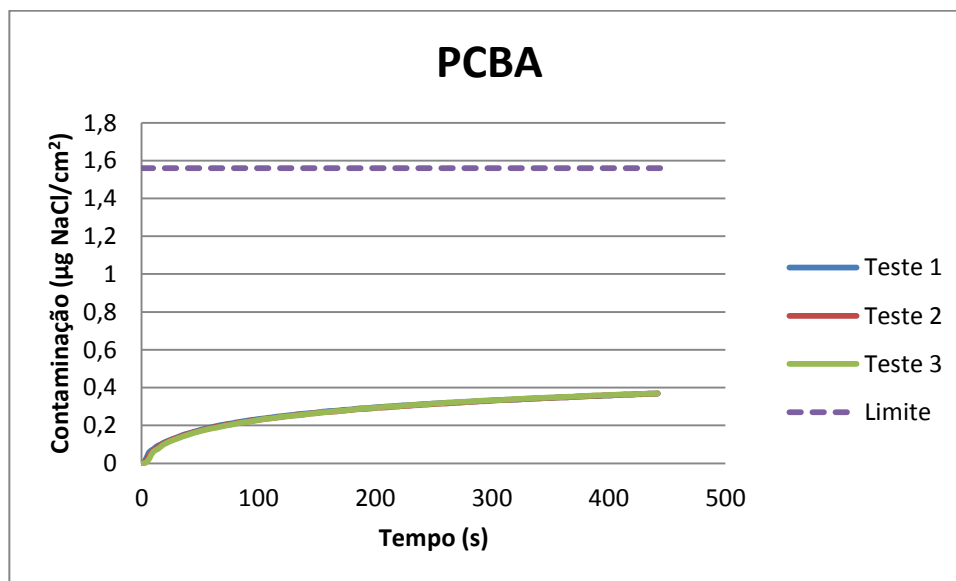


Figura 32 - Gráfico da contaminação de *PCBA's* (ROSE)

Para uma melhor interpretação dos resultados, é apresentado na figura 33 um gráfico de comparação entre as amostras. Para tal, foi levado em conta os valores médios de cada grupo de amostras.

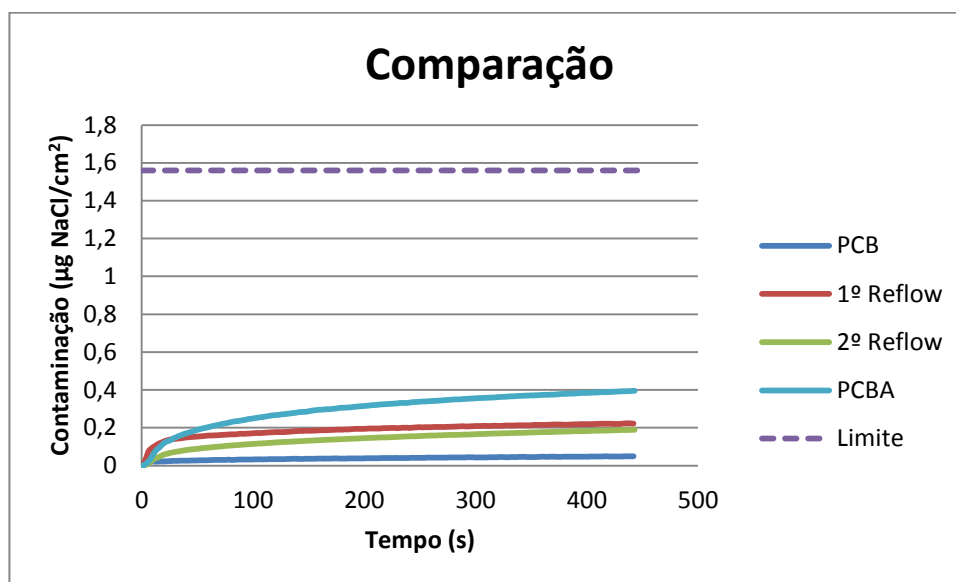


Figura 33 - Gráfico comparativo das contaminações (ROSE)

Pode-se observar que o valor de contaminação inferior se refere aos *PCB's* e o valor mais elevado corresponde aos *PCBA's*. Uma vez que os *PCB's* são o material de entrada na empresa e não contém

componentes nem processos químicos como as soldaduras, é expectável que se encontrasse com uma menor contaminação quando comparado com as amostras sujeitas a esses processos. Os *PCBA's* que são o produto final e já atravessaram todos os processos de produção, apresentam um valor de contaminação mais elevado que resulta da aplicação de solda, fluxo e componentes. No entanto, as placas com primeiro e segundo *reflow* encontram-se com contaminações muito próximas, sendo que as do primeiro *reflow* contêm um valor mais elevado mas pouco significativo. É possível concluir que o processo de segundo *reflow* não acrescenta contaminações às placas. Este facto pode ser explicado pela elevada temperatura a que as placas são sujeitas e à aplicação de pasta de solda neste processo, que só é aplicada nas áreas a soldar (processo mais restritivo).

Conclui-se que as amostras se encontram mais contaminadas com a introdução dos processos de montagem, com exceção da transição do primeiro para o segundo *reflow*.

A contaminação presente nas amostras é inferior para todos os casos a $1,56 \mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$, significando que o processo de produção se encontra controlado e que não são necessários processos de limpeza dado que o risco de falhas por contaminação elevada não se observa.

É necessário realçar que o valor de área a utilizar para o cálculo da contaminação influencia significativamente o valor final de contaminação. Como explicado, as áreas foram calculadas pela norma IPC 2.3.25C e para o caso dos *PCBA's* essa área é inferior à área real. Assim, utilizando a área real da placa, o valor de contaminação seria inferior.

Alguns componentes foram avaliados de forma a compreender a contaminação proveniente dos mesmos e comparar com as placas avaliadas. Como o equipamento necessita de uma área mínima para conseguir fazer a leitura da contaminação (25 cm^2), seis componentes foram colocados em cada análise. De forma a compreender o efeito do processo de *reflow*, os componentes foram colocados sobre um *PCB* e passaram no forno de *reflow* sem aplicação de fluxo e solda. A avaliação incidiu sobre três tipos de componentes: condensadores eletrolíticos, *QFP's* e *encoders*.

Os condensadores (figura 34) apresentaram valores de contaminação inferior ao limite para todos os grupos. Observa-se que o condensador sem processos se encontra com uma contaminação ligeiramente inferior à dos componentes que passaram no processo. Os condensadores com primeiro e segundo *reflow* encontram-se com contaminações muito aproximadas e é possível concluir que a transição do primeiro para o segundo *reflow* não contribui com espécies iónicas, contudo o processo impõe uma ligeira contaminação.

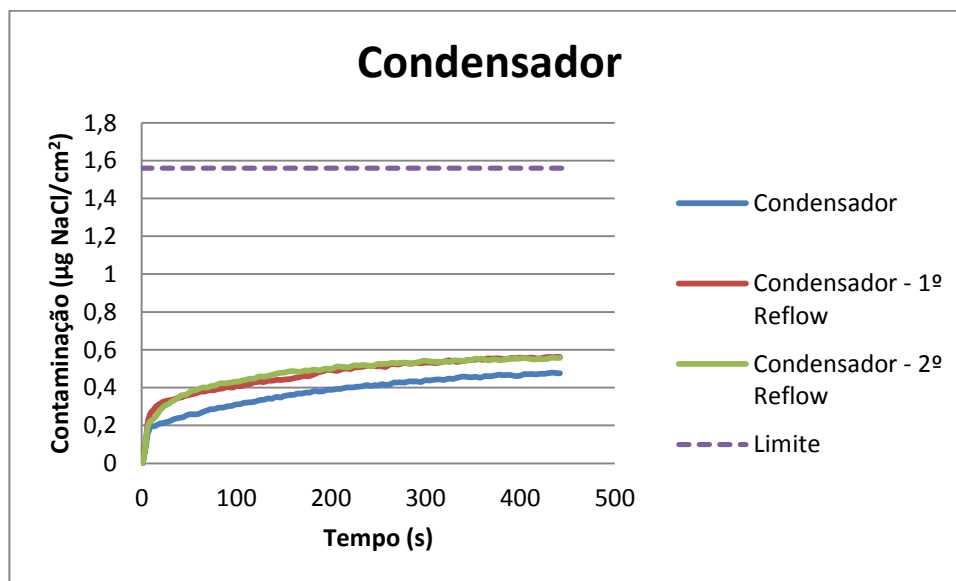


Figura 34 - Gráfico da contaminação dos condensadores (ROSE)

Os QFP's (figura 35), tal como os condensadores, obtiveram uma contaminação inferior sem a adição de processos. A introdução do primeiro e segundo *reflow* provoca um aumento da contaminação quando se comparam os componentes. A transição do primeiro para o segundo *reflow* segue também o mesmo resultado obtido para os condensadores e assim a contaminação não aumenta com uma segunda passagem no forno de *reflow*. Os componentes encontram-se significativamente abaixo do limite imposto.

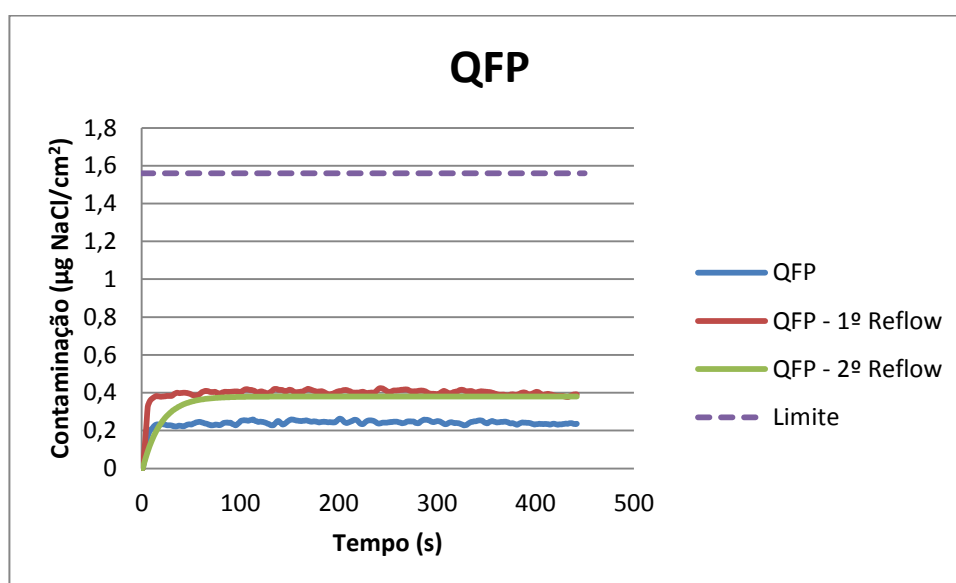


Figura 35 - Gráfico da contaminação dos QFP's (ROSE)

Os resultados para os *encoders* (figura 36) foram acima do esperado, uma vez que os valores de contaminação foram bastante elevados. Para compreender os resultados, é necessário entender a constituição do componente. Neste caso, estes componentes contêm no seu interior uma massa lubrificante dado que sofrem rotação na sua utilização. Em algumas circunstâncias, ao passar no processo de *reflow*, estes componentes deixam escapar parte da massa lubrificante presente no seu interior. Os resultados apresentados no gráfico, evidenciam que a contaminação aumenta com a passagem dos componentes no *reflow* e que, contrariamente aos casos anteriores, a transição do primeiro para o segundo *reflow* influencia o nível de contaminação. A contaminação é já elevada para o componente sem processos, mas aumenta com a passagem no *reflow* e ultrapassa o limite definido para as amostras com o segundo *reflow*.

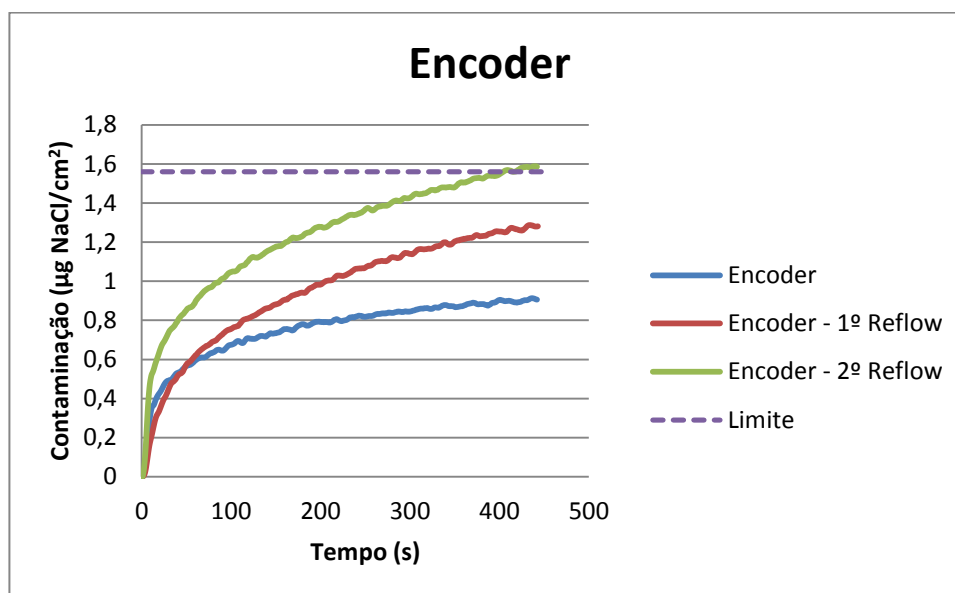


Figura 36 - Gráfico da contaminação dos *encoders* (ROSE)

A contaminação para os três tipos de componentes avaliados foi menor para os *QFP's*, seguido pelos condensadores e elevada para o *encoder*.

Após a análise no Contaminometer e depois da evaporação da solução da placa analisada, surgiu um resíduo branco nas zonas de maior concentração de fluxo (vias).

O resíduo é resultante da reação do fluxo com o álcool isopropílico e água da solução, que ataca a resina contida nos fluxos. Os resíduos brancos apareceram em zonas de componentes de soldadura *reflow* e não nos componentes de soldadura por onda como mostram a figura 37 e figura 38. A

diferença entre as reações pode significar que o fluxo utilizado no *reflow* é mais propenso à formação destes resíduos do que o fluxo utilizado na soldadura por onda.

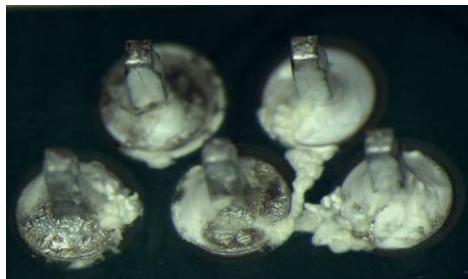


Figura 37 - Reação após o teste *ROSE* (componente *reflow*)



Figura 38 - Reação após o teste *ROSE* (componente onda)

Um estudo realizado pela Foresite [49], indica que os fluxos *no-clean* podem formar resíduos brancos quando são parcialmente removidos e expostos a pequenas percentagens de água. Os resíduos habitualmente não são corrosivos mas podem ser condutores se não forem corretamente ativados pelo calor. Na maioria dos casos, os resíduos são benignos e não representam um risco para possíveis curto-circuitos ou fugas de corrente.

A Kester [50] analisou também as fontes para a formação dos resíduos brancos. Os fluxos de resina são suficientemente ativos para soldar componentes na área da eletrónica e os seus resíduos têm uma resistência de isolamento elevada. A resina pode sofrer uma reação de oxidação resultando em compostos de peróxidos e hidróxidos. A resina quando oxidada é menos solúvel e após a limpeza pode permanecer na placa como um resíduo branco.

5.3 Cromatografia Iónica - Configuração Aniónica

Os resultados obtidos na cromatografia são apresentados em cromatogramas onde a concentração de um anião na amostra é calculada através do valor da área do pico. Um exemplo de um cromatograma é apresentado na figura 39.

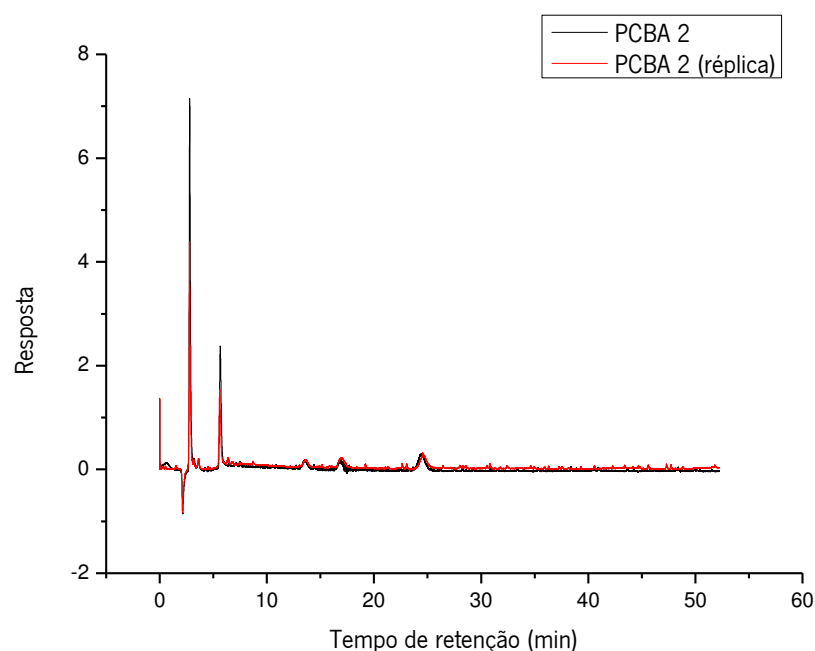


Figura 39 - Cromatograma do PCB

A avaliação quantitativa e qualitativa da contaminação aniônica é apresentada na tabela 13. Foram avaliadas três amostras por cada grupo mencionado e os valores apresentados correspondem à média.

Ao analisar os resultados por ião, pode observar-se que a concentração de fluoreto presente não é significativamente alterada da primeira para a última etapa de produção. Contudo, o valor é inferior para as placas com o primeiro *reflow* e superior para as placas do segundo *reflow*, onde é necessário compreender que as placas foram retiradas de produções diferentes e pequenas variações podem ocorrer durante esta etapa. É então possível concluir que o fluoreto não é alterado com as diferentes etapas e que assim é proveniente do processo de produção dos PCB's.

As concentrações de cloreto assemelham-se às do fluoreto, uma vez que as suas concentrações não são muito distantes e nas quais não existe uma tendência entre amostras. Como se pode observar, os valores são semelhantes nos processos de montagem de componentes e um pouco distantes no PCB. Segundo a literatura, seria expectável que os níveis de cloreto presente aumentassem após os processos que envolvem soldadura, mas tal não se verifica.

O nitrato apresenta uma elevada concentração para os PCB's e concentrações significativamente menores para as etapas que se seguem. Este decréscimo nas concentrações pode ser explicado pelo ambiente de produção ao qual as amostras são sujeitas. Uma vez que durante o *reflow* o ambiente dentro do forno sujeita as amostras a 260°C, degradação ou volatilização dos compostos presentes

pode ocorrer e assim esta deixa de contribuir para a contaminação final. Outra situação surge quando a desativação do fluxo é correta e assim as espécies iônicas são captadas pela resina do mesmo. Com a desativação, os compostos iônicos tornam-se estáveis e são encapsulados por uma camada protetora (resina) que impede a extração total dos contaminantes no procedimento de preparação das amostras que antecede o teste. Com a inserção de componentes, as vias existentes nos *PCB's* são cobertas por solda. Um fator relevante, são os contaminantes presentes nessas mesmas vias, onde os processos de deposição de cobre e do acabamento da superfície podem conter espécies iônicas provenientes dos processos de deposição e de corrosão do cobre. Com a colocação dos componentes, estes compostos podem permanecer nas vias (presos pela solda) e não são extraídos durante o procedimento que antecede o teste.

O sulfato apresenta-se como um caso idêntico ao do nitrato, mas neste existe uma tendência no decréscimo da sua concentração à medida que os processos de montagem de componentes são introduzidos. As explicações apresentadas no ponto do nitrato explicam também os valores obtidos para este ião.

Os ácidos orgânicos encontrados foram o malato, formiato e o acetato. Na tabela 12 são apresentados os valores correspondentes a cada um dos aniões, contudo segundo a norma estes devem ser levados em conta como um total. A presença de aniões de formiato é quase inexistente dado que aparece em poucas amostras e em concentrações quase nulas. Quanto ao valor geral, verifica-se que não existe uma tendência e que o valor mais elevado é corresponde aos *PCB's* e o valor inferior é referente aos *PCBA's*. Dado que os ácidos orgânicos são principalmente provenientes do fluxo, a elevada concentração nos *PCB's* pode ser explicada pela composição do *soldermask*. A composição concreta desta camada (utilizada para isolamento entre condutores e no processo de remoção do excesso de cobre para formação das linhas de cobre do circuito) não é conhecida, mas esta é também composta por ácidos orgânicos. O valor inferior para os *PCBA's* é explicado pelas mesmas razões apresentadas no ponto de análise do nitrato.

Tabela 12 - Resultados de cromatografia para os ácidos orgânicos fracos

Amostra	Formiato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Malato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Acetato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
<i>PCB</i>	$0,034 \pm 0,059$	$2,224 \pm 0,177$	$0,537 \pm 0,269$
<i>1° Reflow</i>	n.d.	$1,769 \pm 0,774$	$0,422 \pm 0,100$
<i>2° Reflow</i>	n.d.	$1,531 \pm 0,417$	$0,422 \pm 0,108$
<i>PCBA</i>	$0,041 \pm 0,071$	$1,746 \pm 0,495$	$0,339 \pm 0,228$

Considerando todos os compostos, observa-se que as amostras mais contaminadas são os *PCB's* apresentado aproximadamente o dobro da contaminação em relação aos *PCBA's*. Estes valores vão de encontro à teoria do ambiente de exposição durante a soldadura *reflow* e dos lados da placa com componentes inseridos.

A grande variação observada para alguns erros associados é atribuída aos resultados diferentes entre amostras do mesmo grupo. É necessário compreender que dentro do mesmo grupo, algumas amostras têm maior contaminação para um ião e que noutras esse mesmo ião aparece em concentrações reduzidas ou nulas.

Tabela 13 - Resultados da cromatografia aniónica

Amostra	Fluoreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cloreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Nitrato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sulfato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Ácidos Orgânicos Fracos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
<i>PCB</i>	$0,656 \pm 0,163$	$0,983 \pm 0,075$	$1,282 \pm 0,247$	$1,965 \pm 0,997$	$2,796 \pm 1,384$
<i>1° Reflow</i>	$0,420 \pm 0,082$	$0,541 \pm 0,089$	$0,553 \pm 0,002$	$0,874 \pm 0,206$	$2,191 \pm 0,704$
<i>2° Reflow</i>	$0,718 \pm 0,291$	$0,508 \pm 0,116$	$0,565 \pm 0,087$	$0,509 \pm 0,115$	$1,953 \pm 0,458$
<i>PCBA</i>	$0,562 \pm 0,073$	$0,530 \pm 0,021$	$0,531 \pm 0,074$	$0,425 \pm 0,030$	$2,125 \pm 0,685$

Os limites de deteção e de quantificação foram calculados para analisar se os cálculos das concentrações dos iões são válidos. Estes limites resultam das curvas de calibração e podem ser otimizados com o aumento ou diminuição das concentrações de calibração conforme for adequado. As concentrações inferiores tanto ao limite de deteção como ao limite de quantificação não podem ser consideradas, ou seja, considera-se que estes iões não podem ser quantificados com o erro associado. A Tabela 14 apresenta os limites obtidos para cada anião e em nenhum caso as concentrações resultantes da análise cromatográfica aniónica foram inferiores aos limites impostos.

Tabela 14 - Limites de deteção e quantificação aniónica

Ião	Limite de deteção (mM)	Limite de quantificação (mM)
Cloreto	$2,67 \times 10^{-3}$	$8,11 \times 10^{-3}$
Brometo	$3,289 \times 10^{-3}$	$9,966 \times 10^{-3}$
Sulfato	$1,705 \times 10^{-3}$	$5,167 \times 10^{-3}$
Formiato	$3,77 \times 10^{-3}$	0,0144
Fluoreto	$6,29 \times 10^{-3}$	0,0190

Durante as análises, observou-se uma interferência na linha de base que indica que algum composto se degradou e provocou essas alterações.

A interferência nos cromatogramas dificulta a análise das amostras, uma vez que a avaliação é feita através dos picos.

O desafio consistiu na resolução do efeito da interferência e na tentativa de percepção da degradação ou não de um composto.

O efeito da interferência foi diminuído através da diluição das amostras em água desionizada e assim foi salvaguardada uma quantificação exata dos iões analisados.

Como a preparação da amostra consiste na extração das placas numa solução com elevada concentração de álcool isopropílico (75%), avaliou-se a possível interferência deste através da preparação de um padrão no mesmo meio de extração. A figura 40 representa o cromatograma referente à análise do cloreto numa solução de 75/25% (%v) de álcool isopropílico e água, respetivamente. O cromatograma não apresenta nenhuma interferência na linha de base e conclui-se que o álcool não interfere na análise. O problema reside então na migração de compostos que interagem na análise e provocam a má resolução nos picos aniónicos. A elevada temperatura na preparação das amostras pode provocar a degradação de algum composto da placa ou até do saco onde é realizado, contudo tanto a temperatura como o saco utilizados foram os descritos na norma IPC 2.3.28B.

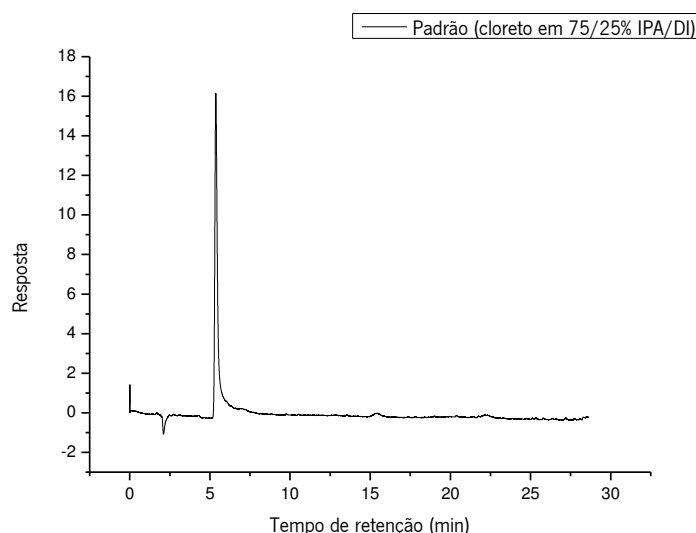


Figura 40 – Padrão de cloreto em 75/25% IPA/H2O

Para melhor visualização dos resultados, é apresentado na figura 41 a distribuição da contaminação aniônica por amostra.

É possível compreender que as concentrações dos aniões têm uma tendência para decrescer à medida que são introduzidos processos de produção. Contudo, as amostras das fases correspondentes ao primeiro e segundo *reflow* não são coerentes. Por vezes, as concentrações diminuem do primeiro para o segundo *reflow* mas no caso do fluoreto e nitrato essas concentrações aumentam. Dado que as amostras não foram retiradas no mesmo dia de produção, algumas alterações podem surgir. A sensibilidade do teste também tem um elevado impacto, pois pequenas variações são detetadas e alteram o resultado final. Conclui-se que a transição do primeiro para o segundo não provoca variações na contaminação, neste caso, pois os resultados são semelhantes para os dois grupos.

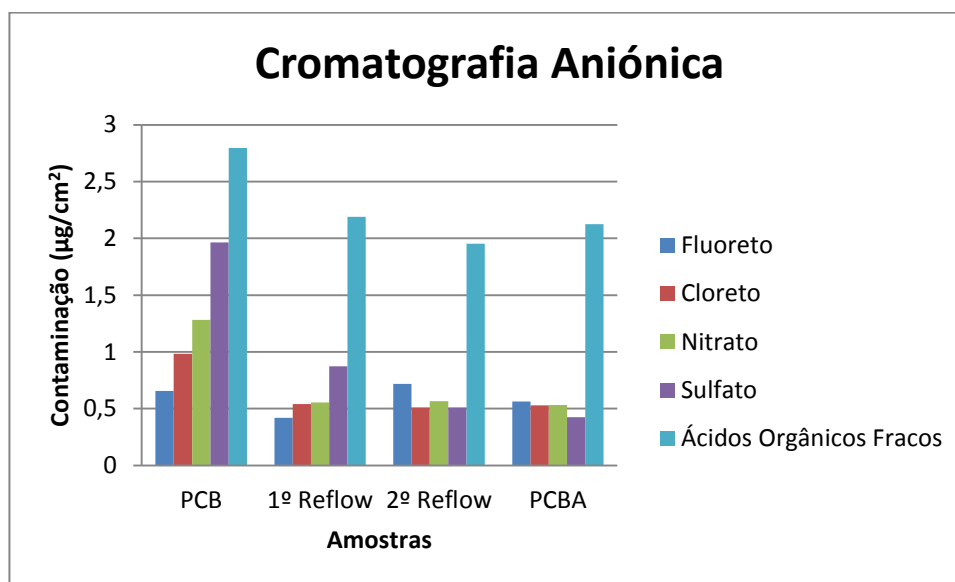


Figura 41 – Gráfico ilustrativo da contaminação aniônica

Com a análise dos resultados, uma etapa de caracterização de amostras foi acrescentada devido à diminuição da contaminação dos *PCB's* para os *PCBA's*. A etapa consistiu na análise de *PCB's* com os processos de *reflow* para avaliar se a contaminação decrescia após exposição a elevadas temperaturas.

Os resultados para a análise aniônica são apresentados na tabela 15 juntamente com os resultados da avaliação dos *PCB's* da fase inicial.

Tabela 15 - Resultados da cromatografia aniônica para os PCB's e PCB's com processo de *reflow*

Amostra	Fluoreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Acetato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Formiato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cloreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Nitrato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sulfato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
PCB	$0,656 \pm 0,163$	$0,537 \pm 0,269$	$0,034 \pm 0,059$	$0,983 \pm 0,075$	$1,282 \pm 0,247$	$1,965 \pm 0,997$
PCB + <i>Reflow</i>	$0,340 \pm 0,025$	$0,451 \pm 0,018$	$0,109 \pm 0,379$	$0,582 \pm 0,045$	$1,084 \pm 0,108$	$1,159 \pm 0,035$

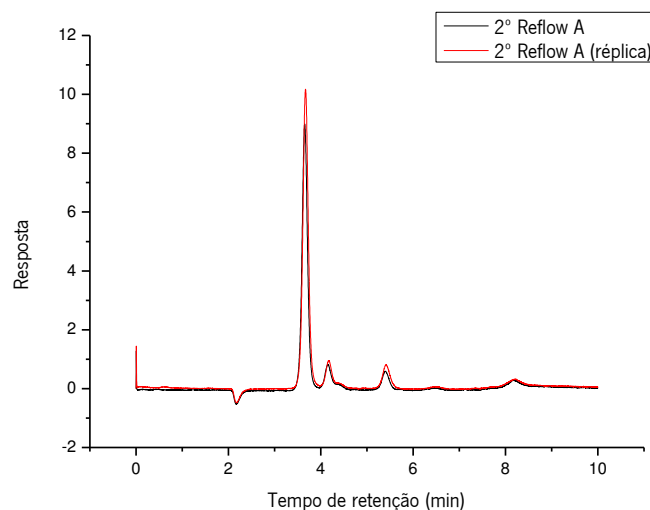
Comparando os resultados obtidos para os PCB's, observa-se que em todos casos, com exceção do formiato, as contaminações são mais elevadas para as amostras sem o processo de *reflow*.

As análises confirmam a influência da temperatura nas contaminações, através da diminuição das concentrações dos aniões.

Conclui-se que no processo de *reflow*, as contaminações diminuem a sua concentração e assim pode-se considerar que os produtos que contribuem maioritariamente para o valor de contaminação são resultantes dos processos de fabrico da placa.

5.4 Cromatografia Iónica - Configuração Catiónica

As avaliações das análises da cromatografia catiónica são apresentadas em forma de cromatograma. Um exemplo é apresentado na figura 42.

**Figura 42 - Cromatograma de uma amostra de 2ª *Reflow***

Os resultados obtidos para a análise catiónica são apresentados na tabela 16. Foram avaliadas três amostras por cada grupo e os valores mencionados correspondem à média dos valores obtidos.

Em concordância com a análise aniônica, a tendência da concentração de iões diminui com a introdução das etapas de produção das placas.

O sódio apresenta uma variação significativa nas amostras com segundo *reflow*, no qual se observa um aumento em relação às amostras dos processos anteriores. Contudo, a concentração deste ião decresce para as amostras finais (*PCBA's*).

O potássio apresenta concentrações elevadas no caso dos *PCB's* que diminuem com as etapas de produção das placas. A concentração deste ião é significativamente inferior nas placas com inserção de componentes, sendo que aumenta ligeiramente nos *PCBA's* quando comparado com as amostras sujeitas ao segundo *reflow*.

O amónio encontra-se apenas nos *PCB's* e nas amostras de segundo *reflow*, sendo que no último caso a concentração é diminuta.

Os catiões magnésio e cálcio, tal como foi referido, encontram-se em concordância com os resultados da análise catiónica. Neste caso, os catiões diminuem a concentração à medida que as etapas de produção são adicionadas, tendo em consideração os casos extremos.

A diminuição da concentração dos catiões pode ser explicada pela volatilização ou degradação de compostos presentes nas amostras provocadas pelo aumento de temperatura. Os *PCB's* encontram-se com contaminações superiores às dos *PCBA's* que podem ser indicadores da explicação anterior ou do encapsulamento das espécies iónicas na resina do fluxo.

Tabela 16 - Resultados da cromatografia catiónica

Amostra	Sódio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Potássio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Amónio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Magnésio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cálcio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
<i>PCB</i>	$0,585 \pm 0,466$	$1,327 \pm 0,165$	$0,282 \pm 0,081$	$0,145 \pm 0,008$	$1,702 \pm 0,212$
1° <i>Reflow</i>	n.d.	$0,356 \pm 0,099$	n.d.	n.d.	$0,029 \pm 0,051$
2° <i>Reflow</i>	$0,767 \pm 0,212$	$0,061 \pm 0,021$	$0,052 \pm 0,012$	$0,056 \pm 0,011$	$0,027 \pm 0,006$
<i>PCBA</i>	$0,106 \pm 0,183$	$0,173 \pm 0,031$	n.d.	$0,037 \pm 0,004$	$0,012 \pm 0,015$

Os limites de deteção e de quantificação foram calculados para analisar se os cálculos das concentrações dos iões são válidos. Estes limites resultam das curvas de calibração e podem ser otimizados com o aumento ou diminuição das concentrações de calibração conforme for adequado. As concentrações inferiores tanto ao limite de deteção como ao limite de quantificação não podem ser consideradas, ou seja, considera-se que são inexistentes. A tabela 17 apresenta os limites obtidos para

cada anião e em nenhum caso as concentrações resultantes da análise cromatográfica catiónica foram inferiores aos limites impostos.

Tabela 17 - Limites de detecção e quantificação catiónicos

lão	Limite de detecção (mM)	Limite de quantificação (mM)
Sódio	$3,06 \times 10^{-3}$	$9,27 \times 10^{-3}$
Potássio	0,0107	0,0324
Amónio	0,0037	0,0113
Magnésio	$1,01 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-3}$
Cálcio	$6,65 \times 10^{-3}$	0,020

Como na cromatografia aniónica, as amostras necessitaram de ser diluídas como solução para a diminuição da interferência na linha de base.

Neste caso, a interferência foi totalmente eliminada com diluições inferiores às realizadas para os aniões.

A interferência da linha de base provoca a interação com os picos, o que dificulta o cálculo das áreas pois estes aparecem mascarados. Um padrão com um catião foi também preparado numa solução idêntica à solução de extração (75/25% álcool isopropílico e água desionizada) para despistar a possível interação do álcool com os compostos a analisar. O cromatograma realizado com uma solução de amónio é apresentado na figura 43. Não se encontra nenhuma interferência entre o álcool e o catião e assim a fonte provem de alguma degradação. Esta degradação pode ocorrer pela temperatura elevada da extração ou pela reação entre moléculas do saco de extração e os compostos extraídos das placas.

Como as diluições resolveram o problema da resolução dos picos, a análise das possíveis causas não foi realizada.

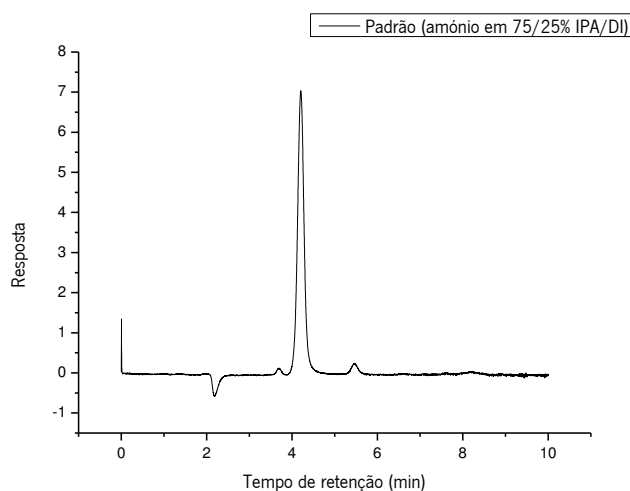


Figura 43 - Padrão de amónio em 75/25% IPA/H2O

Para melhor visualização dos resultados, é apresentado na figura 44 a distribuição da contaminação aniónica por amostra.

Observa-se que ao longo da adição dos processos (componentes e pasta de solda), as concentrações dos catiões diminuí com exceção do sódio e do potássio. As fases intermedias, primeiro e segundo *reflow*, não apresentam nenhuma tendência. Assim, o processo de transição do primeiro para o segundo *reflow* não é conclusivo. Como as amostras não foram retiradas no mesmo dia e dada a sensibilidade de leitura do equipamento, pequenas oscilações podem resultar nestas variações não conclusivas.

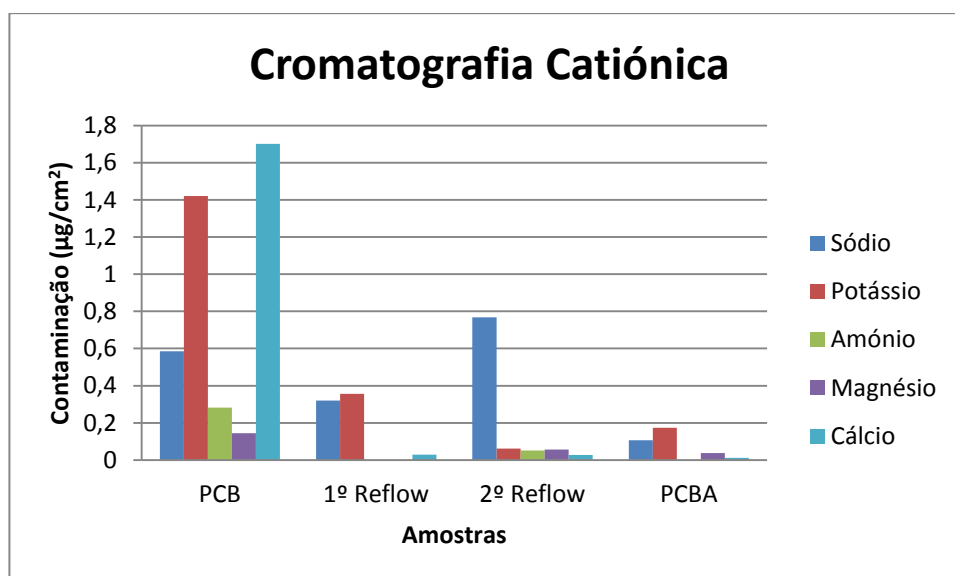


Figura 44 - Gráfico ilustrativo da contaminação catiónica

Os resultados para a análise catiónica para os *PCB's* com processo de *reflow* são apresentados na tabela 18.

Tabela 18 - Resultados de cromatografia catiónica para *PCB's* e *PCB's* com processo de *reflow*

Amostra	Sódio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Potássio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
<i>PCB</i>	$0,585 \pm 0,466$	$1,327 \pm 0,165$
<i>PCB + Reflow</i>	$0,439 \pm 0,523$	$1,183 \pm 0,716$

Observa-se que os únicos contaminantes catiónicos presentes nas amostras foram o sódio e o potássio, todos os outros catiões observados para os *PCB's* iniciais (amónio, magnésio e cálcio) não foram detetados após a exposição destes ao perfil térmico de *reflow*.

As concentrações de sódio e potássio, quando comparadas com os *PCB's*, diminuíram sendo que o sódio obteve uma variação mais elevada do que potássio.

Esta avaliação, permite concluir que a passagem das placas pelo perfil térmico de *reflow*, elimina alguns compostos presentes que pode ocorrer devido à volatilização de compostos ou degradação dos mesmos com a temperatura.

5.5 Cromatografia Iónica vs. Limites

A comparação dos resultados obtidos com os limites definidos pela IPC na norma IPC-5704 têm de ser analisados separadamente para os *PCB's* e as restantes amostras dado que os limites definidos são diferentes e os iões a avaliar também.

Nos *PCB's* são incluídos limites para catiões (sódio, potássio, cálcio e magnésio) e todos os outros iões se encontram englobados no total de inorgânicos. Os únicos aniões com limite definido são o cloreto e o brometo, contudo o brometo não é indicado na tabela uma vez que não está presente nas amostras.

Ao analisar os resultados dos *PCB's* (tabela 19), observa-se que a contaminação encontrada consiste em cloreto, sódio, potássio, cálcio e magnésio. Nenhum valor se encontra acima do limite estipulado. A concentração resultante dos catiões sódio e potássio encontra-se próxima do limite definido de $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Os catiões cálcio e magnésio, que também são apresentados como somatório,

encontram-se distantes do valor definido de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Tanto o cloreto como o total de inorgânicos, apresentam resultados inferiores aos limites e também não são um risco potencial de falhas.

Em conclusão, os *PCB's* encontram-se limpos uma vez que os valores se encontram abaixo do limite imposto. No caso do sódio e potássio, a elevada concentração resulta dos valores obtidos de potássio para o *PCB* que resultou de uma das amostras se encontrar com elevados níveis deste catião.

Como foi apresentado no ponto anterior, o desvio padrão deste catião tendo em conta as três amostras é elevado devido a esse valor dispar de uma amostra em relação às outras duas. Para uma avaliação mais precisa, seria necessário analisar um número maior de amostras.

Tabela 19 - Comparação da contaminação de *PCB's* com os limites da IPC

Iões	<i>PCB</i>	Limite
Cloreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,656	0,75
Sódio + Potássio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1,912	2
Cálcio + Magnésio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1,847	3
Total Inorgânicos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	2,796	3,8

A análise para as placas com inserção de componentes, especifica apenas limites para aniões e assim não existe um valor definido para os catiões.

Os iões encontrados em maioria foram o cloreto, fluoreto, sulfato, nitrato e os ácidos orgânicos fracos, especificamente, malato, acetato e formiato.

As placas com o primeiro *reflow* apresentam valores de contaminação dentro do limite com a exceção do sulfato e do nitrato. A concentração de fluoreto em relação aos outros contaminantes encontra-se próxima do valor limite.

As placas com segundo *reflow* só se encontram dentro dos limites definidos para os iões de cloreto e para o total de ácidos orgânicos fracos. Os outros resultados encontram-se fora de especificação.

Tendo em consideração os extremos da produção, observa-se que os *PCB's* e *PCBA's* cumprem os limites para a maioria dos iões analisados. Os valores de fluoreto e nitrato encontram-se acima do limite estipulado.

Tabela 20 - Comparação da contaminação com os limites definidos pela IPC para PCBA's

<i>Iões</i>	<i>1ª Reflow</i>	<i>2ª Reflow</i>	<i>PCBA</i>	<i>Limite</i>
Cloreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,541	0,508	0,53	0,93
Fluoreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,420	0,718	0,562	0,47
Sulfato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,874	0,509	0,425	0,47
Nitrato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,553	0,565	0,531	0,47
Total AOF ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	2,191	1,953	2,125	3,38

Um caso semelhante ao apresentado provém do estudo realizado em 2006 pela European Space Agency, que avaliou a contaminação iônica em *PCB's* e *PCBA's* produzidos em condições diferentes. Os grupos diferenciam-se entre si pelo fluxo utilizado, temperatura e tempo de soldadura, e pela etapa final de limpeza na qual foram utilizados diferentes agentes e métodos de lavagem. Foram analisadas duas amostras por grupo através do método *ROSE* com dois equipamentos distintos e Cromatografia Aniónica. Na Cromatografia Iónica, os aniões encontrados foram o formiato, cloreto, brometo, nitrato e sulfato. Os resultados evidenciaram que as concentrações destes iões eram semelhantes para as placas produzidas nas diferentes condições e para os *PCB's* com exceção do formiato. Assim, concluíram que grande parte da contaminação é proveniente do processo de produção de *PCB's* e que o formiato, nitrato e sulfato são encontrados em banhos utilizados durante a produção destes e o cloreto e brometo provenientes de alguns fluxos de soldadura. As soluções de extração foram injetadas no cromatógrafo após quinze minutos e duas horas do início do processo e na maioria dos casos, a concentração dos iões foi mais elevada para as soluções de quinze minutos do que para as de duas horas. A explicação possível apresentada é a formação de compostos insolúveis no processo de extração devido ao tempo prolongado resultando numa deteção menor. No *ROSE*, os *PCB's* obtiveram um valor de contaminação inferior a $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e os *PCBA's* obtiveram um valor de $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$. A análise foi realizada em equipamentos diferentes, onde num a solução era aquecida e noutra estava à temperatura ambiente, as diferenças entre as leituras não foram significativas [25].

Kristen Hansen et. al., observaram que a concentração de ácido adípido diminui drasticamente com a exposição a temperaturas elevadas, sendo que esse feito é analisado a partir dos 250°C e se encontra com concentrações mínimas a 300°C [47].

Segundo a literatura os iões de cloreto são provenientes do *PCB* e do fluxo utilizado na produção das placas. A lavagem não é levada em conta, pois a empresa não aplica processos de limpeza aos produtos e o manuseamento é regularizado e não é permitido que seja realizado sem material de

proteção (a transpiração contém na sua composição valores elevados de cloreto de sódio). Como se observa, o nível de cloreto é superior para os *PCB's* do que para os *PCBA's*, de tal forma que se pode compreender que uma das suas fontes são a produção das placas. O fluxo pode também contribuir para este valor, mas como os resultados são inferiores para os *PCBA's*, o correto encapsulamento das espécies iónicas pela resina pode ter ocorrido e assim não foram extraídos os iões retidos.

Não foi detetado brometo nas amostras analisadas, estas tinham um acabamento superficial de ouro e níquel enquanto que o brometo é principalmente proveniente de outro acabamento utilizado que se caracteriza por ter propriedades inferiores (HASL). O *soldermask* contém na sua composição retardadores de chamas, mas como o brometo não foi detetado pode-se concluir que os iões não foram extraídos ou seja o *soldermask* não foi atacado.

O sulfato foi encontrado na sua maioria no *PCB* e provém da poluição ou do cartão ou plástico, fontes de contaminação possíveis nas amostras analisadas.

Os ácidos orgânicos fracos são utilizados como ativadores nos fluxos e como se observa pelos resultados estão presentes nas amostras com processos de montagem desde a fase inicial (primeiro *reflow*).

Um fator de grande influência é também a localização da contaminação uma vez que a quantidade de resíduos permitidos diminui com a miniaturização dos produtos da indústria eletrónica. Como exemplo, num mesmo *PCBA* é possível encontrar zonas com elevada densidade de componentes e zonas com densidade de componentes reduzida ou nula. Um dado valor de contaminação apresentará um maior risco numa área com diversos componentes devido à presença de potenciais com pequenas distancias entre si. Em áreas sem componentes, esse mesmo valor de contaminação não apresenta um risco tão elevado uma vez que não se encontram eletrodos de cargas opostas que possam contribuir com iões e levar à migração eletroquímica.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO

O teste de fluxo Zestron mostrou que os processos de montagem se encontram controlados, dado que não houve reação entre o reagente e o fluxo, ou seja, a desativação do fluxo ocorreu corretamente e os ativadores encontram-se encapsulados pela resina tanto nos componentes montados por *reflow* e por onda.

A análise de resultados pelo método *ROSE* permitiu concluir que as placas que apresentaram maior contaminação foram as placas da última etapa do processo e que as placas com menor contaminação foram os *PCB's*. A transição do primeiro para o segundo *reflow* não altera os valores mencionados nas placas.

A solução de extração reagiu com o fluxo no teste *ROSE* e alguns resíduos brancos apareceram no final do teste. Estes resíduos ocorreram apenas em componentes de *reflow*, enquanto que para os componentes da onda não foram observados. A interação pode resultar do fluxo utilizado no *reflow* que é diferente do utilizado no processo de onda.

Na Cromatografia Aniónica e Catiónica, os resultados foram contrários aos obtidos pelo método *ROSE*. Neste caso, a concentração dos iões diminui ao longo da introdução dos processos e assim as placas da última etapa de produção apresentaram menor contaminação.

A correlação dos resultados por *ROSE* e Cromatografia Iónica não é viável, uma vez que o princípio de análise é diferente. No teste *ROSE* a contaminação é comparada com o NaCl e na Cromatografia as contaminações obtidas são relativas à contribuição de cada ião (reta de calibração e massa molar).

A comparação dos resultados obtidos com os limites, mostrou que os *PCB's* se encontram dentro dos valores de contaminação admissíveis e apenas os valores de nitrato e fluoreto se encontram acima do admissível para os *PCBA's*.

Um fator de elevada importância é referente à localização da contaminação, dado que se a concentração de resíduos se encontrar em zonas com elevada densidade de componentes, o valor de contaminação resultará num maior risco do que quando se encontra numa zona sem componentes ou pistas de cobre.

CAPÍTULO 7. TRABALHO FUTURO

Como propostas para completar o estudo desenvolvido na presente dissertação, são apresentadas as seguintes propostas:

- Avaliar a contaminação em placas com diferentes acabamentos superficiais (OSP, ImSn e HASL);
- Estudar uma maior diversidade de componentes;
- Aplicar contaminações controladas para avaliação do seu efeito com a migração eletroquímica;
- Definir limites para as análises catiónicas no que diz respeito a amostras com componentes;
- Avaliar amostras com diferentes fluxos e soldas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/Lei_de_moore_2006.png (consultado em 03-12-2014);
- [2] Umadevi Rathinavelu, Morten S. Jellesen, Per Møller, Rajan Ambat, "Effect of No-clean Flux Residues on the Performance of Acrylic Conformal Coating in Aggressive Environments", IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology, Vol. 2, NO. 4, 2012;
- [3] Rajan Ambat, "A review of Corrosion and environmental effects on electronics", Department of Manufacturing and Management, Technical University of Denmark, Denmark;
- [4] Joseph Fjelstad, "Flexible Circuit Technology", 3ª Edição, Br Publishing Inc, USA, 2006;
- [5] Albert N. Link, "Early Stage Impacts of the Printed Wiring Board Joint Venture, Assessed at Project End";
- [6] Ewaldo L. Mehl, "Projeto de Placas de Circuito Impresso com o Software EAGLE", 1ª Parte, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná;
- [7] FUSE TTN Training Material, "PRINTED CIRCUIT BOARD AND SURFACE MOUNT DESIGN", 1999;
- [8] http://paginapessoal.utfpr.edu.br/gustavobborba/material/files/SLIDES_pci_EL66J.pdf (consultado em 24-08-2014);
- [9] <http://www.mfrelectronics.com/msa.png> (consultado em 24-08-2014);
- [10] http://www.PCB-pool.com/images/pp_assembling_03_thtbauteile_gross.jpg (consultado em 24-08-2014);
- [11] Minh Tam Tran Nguyen, "Reliability Assessment of Ion Contamination Residues on Printed Circuit Boards", University of South Florida, Master Thesis, 2013;
- [12] Karl J. Puttlitz, Kathleen A. Stalter, "Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies", Marcel Dekker, Inc., New York, 2004;
- [13] Marcos Marinovic Doro, "Sistemática para implantação da garantia da qualidade em empresas montadoras de placas de circuito impresso", Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004;
- [14] Rudolf Strauss, "SMT Soldering Handbook", Second Edition, Newnes, Oxford, 1998;
- [15] Fernando António Fontes Guedes, "Aplicação da metodologia 6-Sigma na melhoria da qualidade do processo de soldadura reflow", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2007;

- [16] https://cdn2.content.compendiumblog.com/uploads/user/af12973f-cd7e-4c45-9491-c37a7fb2af13/c88ecbdf-a15d-4606-a0d8-7190af1ff183/Image/c51574bdc9748910bb8271b45bc8d75b/dsc_4489_w640.jpeg (consultado em 15-01-2015);
- [17] <http://www.shenzhen2u.com/image/data/PCB/Solder%20Paste%20Stencil.jpg> (consultado em 15-01-2015);
- [18] <https://www.buildyourcnc.com/images/PickandPlaceMainImage630.JPG> (consultado em 15-01-2015);
- [19] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/89/Pick_and_place_internals_of_surface_mount_machine.JPG (consultado em 15-01-2015);
- [20] <http://www.smtnet.com/media/images/btu-pyramax.jpg> (consultado em 15-01-2015);
- [21] Ricardo Barbosa de Lima, “Estudo da aplicação do processo Pin-in-Paste na montagem de placas de circuito impresso usando pasta de solda lead-free (SAC)”, Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011;
- [22] Clyde F. Coombs Jr., “Printed Circuits Handbook”, Sixth Edition, McGRAW-HILL Handbooks
- [23] IPC J-STD-001E, “Requirements for Soldered Electrical and Electronic Assemblies”, 2010;
- [24] IPC J-STD-004B, “Requirements for Soldering Fluxes”, 2008;
- [25] P.E. Tegehall, B.D. Dunn, “Evaluation of Cleanliness Test Methods for Spacecraft PCB Assemblies”, ESA Publications Divison, Noordwijk, 2006;
- [26] Zhan Sheng, “Surface Insulation Resistance Degradation and Electrochemical migration on Printed Circuit Boards”, University of Maryland, 2007;
- [27] Luiz Tadeu Freire Mendes, “Estudo experimental da migração eletroquímica em soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu “Lead Free””, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009;
- [28] Wayne Lawson, “The Effects Of Design And Environmental Factors On The Reliability Of Eletronic Produts”, PhD Thesis, University of Salford, Salford, UK, 2007;
- [29] http://www.npc.com.tw/electronic_materials_div/images-1/pdf/images/d01.gif;
- [30] Jiger Patel, “Cleaning Before Coating”, Zestron, USA;
- [31] Craig Hillman, “Contamination and Cleanliness – Developing Practical Responses to a Challenging Problem”, Dfr Solutions, Sweden, 2010;
- [33] IPC-TM-650 2.3.25C, “Detection and Measurement of Ionizable Surface Contaminants by Resistivity of Solvent Extract (ROSE)”, 2012;
- [34] IPC-CH-65B, “Guidelines for Cleaning of Printed Boards and Assemblies”, 2011;

- [35] Daniel Minzari, Flemming Bjerg Grumsen, Morten S. Jellesen, Per Møller, Rajan Ambat, "Electrochemical migration of tin in electronics and microstructure of the dendrites", *Corrosion Science* 53 (2011) 1659–1669;
- [36] Xiankang Zhong, Guoan Zhang, Yubin Qiu, Zhenyu Chen, Wenxin Zou, Xingpeng Guo, "In situ study the dependence of electrochemical migration of tin on chloride", *Electrochemistry Communications* 27 (2013) 63–68;
- [37] Xiankang Zhong, Guoan Zhang, Yubin Qiu, Zhenyu Chen, Xingpeng Guo, Chaoyang Fu, "The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride", *Corrosion Science* 66 (2013) 14–25;
- [38] Bo-In Noh, Jong-Bum Lee, Seung-Boo Jung, "Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration", *Microelectronics Reliability* 48 (2008) 652–656;
- [39] Morten S. Jellesen, Daniel Minzari, Umadevi Rathinavelu, Per Møller, Rajan Ambat, "Corrosion failure due to flux residues in an electronic add-on device", *Engineering Failure Analysis* 17 (2010) 1263–1272;
- [40] D. Minzari, Morten S. Jellesen, Per Møller, Rajan Ambat, "On the electrochemical migration mechanism of tin in electronics", *Corrosion Science* 53 (2011) 3366–3379;
- [41] IPC-TM-650 2.3.28B, "Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method", 2012;
- [42] Zestron, Manual teste de fluxo Zestron, USA;
- [43] G.H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham, R.C. Denney, "Análise Química Quantitativa", Quinta Edição, Rio de Janeiro, 1992;
- [44] Mara Sofia da Fonseca Pinto, "Catalisadores nanoestruturados com nanotubos de carbono para remoção de poluentes orgânicos em água residuais", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2012;
- [45] Pier Parpot, Apontamentos de Quimiometria, Universidade do Minho, Braga;
- [46] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABJ9gAG/cromatografia-gasosa> (consultado em 13-01-2015);
- [47] Kirsten Stentoft Hansen, Morten S. Jellesen, Per Møller, Peter Jacob Schwencke Westermann, Rajan Ambat, "Effect of Solder Flux Residues on Corrosion of Electronics", IEEE, 2009;
- [48] <http://www.smartgroup.org/images/stories/conference2010/rhoeckle.pdf> (consultado em 21-01-2015);
- [49] Foresite Inc., "White Residue on Finished Assemblies: Is it Good or Bad?", IN, 1982;
- [50] Dennis F. Bernier, "The Nature Of White Residue On Printed Circuit Assemblies", Kester, 1988.